

СЛОВАРЬ-СПРАВОЧНИК ПО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ

Учебное пособие

**Самара
Самарский государственный технический университет
2012**



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра «Общая и неорганическая химия»

СЛОВАРЬ-СПРАВОЧНИК ПО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ

Учебное пособие

Самара
Самарский государственный технический университет
2012

Печатается по решению редакционно-издательского совета СамГТУ

УДК 541.123.6: 543.226

С 48

Словарь-справочник по физико-химическому анализу / Сост.
И.К. Гаркушин, М.А. Истомова. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2012. – 237 с.

ISBN 978-5-7964-1508-5

Приведены основные понятия, формулировки, определения, применяемые в физико-химическом анализе солевых, водно-солевых, оксидных и других систем. В некоторых случаях приводятся конкретные примеры для объяснения тех или иных формул и понятий. Рекомендуется для студентов, обучающихся по профилю подготовки 020300 «Химия, физика и механика материалов», аспирантов, обучающихся по специальности «Физическая химия», и научных работников.

Рецензент: канд. хим. наук А.Б. Соколов

УДК 541.123.6: 543.226

С 48

ISBN 978-5-7964-1508-5

© Гаркушин И.К. , Истомова М.А.,
составление, 2012

© Самарский государственный
технический университет, 2012

ВВЕДЕНИЕ

Физико-химический анализ, по определению Н.С. Курнакова (1913 г.), – это раздел общей химии, который имеет своей целью определение соотношения между составом и свойствами равновесных систем, результатом чего является графическое построение диаграмм состав–свойство. Под общим названием «Физико-химический анализ» Н.С. Курнаков объединил метод исследования взаимодействия веществ по любым измеримым свойствам системы: температура плавления, электропроводность, вязкость, твердость и т.д.

В настоящее время синтез новых соединений, новых фаз с заданными свойствами невозможен без использования диаграмм состояния систем (фазовых Р–Т–х-диаграмм, Т–х-диаграмм и др.). Физико-химический анализ, возникший на стыке наук – химии, геометрии и математики – является основой современного материаловедения. В настоящее время он является разделом не только общей химии, но и неорганической, физической химии, материаловедения, использующих физические, химические, математические и геометрические понятия и термины. Например, разбиение многокомпонентных систем на симплексы трудно провести геометрическими и термодинамическими методами, но сравнительно легко проводится матричным способом с применением теории графов информатики.

Считаем, что словарь-справочник будет полезен для специалистов, занимающихся исследованиями в области материаловедения. Все замечания и пожелания авторы постараются учесть при подготовке последующих изданий словаря.

А

Аддитивность. От лат. *additivus* – прибавляемый. Свойство величин, состоящее в том, что значение величины, соответствующее целому объекту, равно сумме значений величин, соответствующих его частям при любом разбиении объекта на части. Например, аддитивность объёма означает, что объём целого тела равен сумме объёмов составляющих его частей. Другие примеры величин, обладающих свойством аддитивности: длина линии, площадь поверхности, масса физического тела.

Примеры *аддитивности в математике*. Аддитивность площади (или объёма) означает, что площадь (или объём) фигуры равна сумме площадей её частей, если этих частей конечное число. В теории чисел аддитивная функция – функция, определённая на натуральных числах и удовлетворяющая соотношению: $f(a + b) = f(a) + f(b)$.

В физике *аддитивность величины* – когда величина чего-то равна сумме величин составных частей. Такие величины называются также *экстенсивными*, в отличие от *интенсивных* (например, температура). Примеры аддитивных величин в физике: энергия; энтропия; количество вещества (в случае смеси не взаимодействующих химически ингредиентов); мощность; давление, плотность (в случае смеси идеальных газов); электрический заряд; электрический ток (параллельное соединение цепей); электрическое напряжение (последовательное соединение цепей); магнитный поток. Свойство аддитивности для некоторых векторных физических величин называется принципом суперпозиции: напряжённость электрического поля, напряжённость магнитного поля, импульс, сила.

Некоторые величины, такие как масса, скорость (относительное движение) или время (последовательные интервалы), допускают сложение в классической физике, но не в теории относительности.

Аддитивные свойства в химии. Если смешать два совершенных (трудно сжижаемых, имеющих низкую критическую температуру) газа,

то объем смеси окажется почти математически точно равным сумме объемов смешанных газов. Не изменятся при смешении их светопреломляющая способность, удельная теплоемкость и т. д. Свойства такой смеси могут быть вычислены на основании свойств смешиваемых тел. Однако, когда смешиваются между собою жидкости, сумма их объемов обычно не равна (больше, меньше) объему смеси и т. д. Но иногда и здесь оказывается возможным вычислить (с достаточной степенью приближения к опытным данным) некоторые свойства смеси из свойств слагаемых, руководствуясь только правилом смешения и предполагая, что эти свойства при смешении не меняются. Подобные свойства называются, согласно предложению Оствальда, аддитивными (Ostwald, «Allg. Ch.», 1891. Изд. 2. Т. 1. С. 1120–1122). Математически строго аддитивны только массы смешиваемых тел, иногда аддитивны и объемы. Если V есть объем смеси, а $V_1, V_2 \dots V_n$ – объемы смешиваемых жидкостей (жидкостей и твердых тел), то

$$V = V_1 + V_2 + \dots + V_n,$$

а если смешиваются массы m_1, m_2, \dots, m_n и удельный объем (объем единицы массы) смеси есть v , а смешиваемых тел v_1, v_2, \dots, v_n , то

$$v(m_1 + m_2 + \dots + m_n) = v_1 m_1 + v_2 m_2 + \dots + v_n m_n$$

или

$$v = v_1 [m_1 / (m_1 + m_2 + \dots + m_n)] + v_2 [m_2 / (m_1 + m_2 + \dots + m_n)] + \dots + v_n [m_n / (m_1 + m_2 + \dots + m_n)].$$

Иногда аддитивна теплоемкость смеси (удельная теплоемкость смеси):

$$c = c_1 [m_1 / (m_1 + m_2 + \dots + m_n)] + c_2 [m_2 / (m_1 + m_2 + \dots + m_n)] + \dots + c_n [m_n / (m_1 + m_2 + \dots + m_n)],$$

где c_1, c_2, \dots, c_n – удельные теплоемкости смешиваемых тел, имеющих массы m_1, m_2, \dots, m_n .

В теории растворов, начиная с 19 века, аддитивность свойств рассматривается как обусловленная электролитической диссоциацией растворенных солей.

Свойством аддитивности обладают ионные радиусы, т. е. экспериментально определяемые межъядерные расстояния можно рассматривать как сумму соответствующих «радиусов» ионов. Разделение этой суммы на слагаемые всегда базируется на более или менее произвольных допущениях. Системы ионных радиусов, предложенные разными авторами, отличаются главным образом использованием различных исходных допущений.

Аккумуляция тепла. Накопление тепла за счет обратимых фазовых переходов «жидкость \rightleftharpoons твердое тело», реже за счет фазового перехода «твердое тело 1 \rightleftharpoons твердое тело 2» (т.е. переход из одной кристаллической структуры в другую), «жидкость \rightleftharpoons газ», «твердое тело 1 \rightleftharpoons газ». Накопление тепла за счет увеличения теплоемкости.

Активность вещества. Символ – α , единица – единицы концентрации вещества. Физическая величина, определяемая из уравнения $\mu = \mu^\circ + RT \ln \alpha$, где μ и μ° – химические потенциалы соответственно в данном и стандартном состояниях; R – универсальная газовая постоянная, равная $8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$; T – температура по абсолютной шкале Кельвина, К.

Численное значение активности зависит от выбора стандартного состояния, от которого ведут отсчет химического потенциала. В стандартном состоянии активность i -того компонента равна единице: $a_i = 1$.

Активность электролита, диссоциирующего в растворе на ν_k – катионы и ν_a – анионы, имеет обозначение a_{\pm} : $a_{\pm} = \nu_{\pm}^{\nu_e} \nu_a^{\nu_a} (c_m \gamma_{\pm})^{\nu}$, где c_m – моляльная концентрация электролита, $\text{моль} \cdot \text{кг}^{-1}$; γ_{\pm} – средний ионный моляльный коэффициент активности.

Активности всех компонентов раствора связаны между собой уравнением Гиббса-Дюгема $\sum_i N_i d \ln a_i = 0$ (при постоянных T и P). Это позволяет рассчитывать активность одного из компонентов по дан-

ным о концентрационной зависимости всех остальных, а также проверять найденные каким-либо образом значения активности всех компонентов на их термодинамическую согласованность.

Экспериментальное определение активности компонентов раствора возможно различными методами, например криоскопией, осмометрией. Активность летучего компонента обычно определяют по измерениям давления пара, учитывая связь активности с летучестью: если f_i и f_i^0 – летучести i -того компонента в растворе в стандартном состоянии, то $a_i = f_i / f_i^0$. Для системы, в которой пар ведет себя как идеальный, $a_i = p_i / p_i^0$, где p_i – парциальное давление компонента над раствором, p_i^0 – давление пара чистой жидкости.

Определение активностей и коэффициента активности веществ важно при расчетах фазовых и химических равновесий. Так, общее условие фазового равновесия, заключающееся в равенстве химических потенциалов данного компонента в каждой из фаз, отвечает условию равенства активностей этого компонента, если они определены по отношению к одному и тому же стандартному состоянию.

Понятия активности и коэффициента активности введены Г. Льюисом в 1907 г.

См. также *Коэффициенты активности*.

Аккумулятор. От лат. *accumulator* – собиратель или *accumulo* – собираю, накапливаю. Устройство для накопления энергии с целью её последующего использования, энергоноситель. В зависимости от вида накапливаемой энергии различают аккумуляторы: электрические (электрохимический аккумулятор или химический источник тока, конденсатор, электромагнит); магнитные; механические (гидроаккумулятор, пневматический аккумулятор, маховик); тепловые (аккумулятор холода), световые (кристаллофосфоры); логические (специальный регистр микропроцессора).

В данном справочнике аккумулятор рассматривается более подробно с точки зрения химического источника тока. (См. *Химический источник тока*).

Аллотроморфический кристалл (Кристаллит). Кристалл, строение кристаллической решетки которого является обычным, но наружные поверхности не ограничены правильными гранями кристалла; наружные поверхности, соприкасающиеся с другими кристаллами, имеют неоднородную форму из-за разностороннего роста. Это кристаллические зёрна в различных поликристаллических образованиях: металлических слитках, горных породах, минералах и т. п.

Аллотропия. Способность химического элемента существовать в виде двух или большего числа простых веществ. Явление аллотропии обусловлено:

1) образованием молекул с различным числом атомов (кислород O_2 и озон O_3);

2) образованием кристаллов различных модификаций – частный случай *полиморфизма* (углерод в виде графита и алмаза, α и β -карбина, фуллеренов; модификации твердой серы – ромбическая (S_α) и моноклинная (S_β); олово серое и белое; железо α , β , γ , δ и т.д.).

Число известных аллотропических модификаций элементов достигает 400. Аллотропические модификации принято различать по геометрическому расположению атомов. Вместе с тем возможно существование различных физических состояний вещества при наличии одинаковой кристаллической структуры. Так, железо при 769°C (точка Кюри) переходит из ферромагнитного в неферромагнитное состояние, а кристаллическая решетка при этом остается та же (кубическая гранецентрированная). Например, феррит и аустенит являются аллотропными формами в сплавах на основе железа.

Аморфное состояние. От греч. *amorphos* – бесформенный. Конденсированное состояние вещества, главный признак которого – отсутствие атомной или молекулярной решетки, т.е. трехмерной периодичности структуры, характерной для кристаллического состояния. Аморфные тела изотропны, т.е. их свойства (механические, оптические, электрические и т.д.) не зависят от направления. Аморфное состояние обычно устанавливают, во-первых, по небольшому числу максимумов на дифракционной картине; во-вторых, по отсутствию в

колебательном или электронном спектре расщепления полос, связанных с симметрией структуры.

Расплавы всех веществ выше $T_{пл}$ находятся обычно в термодинамически равновесном состоянии, в котором любая термодинамическая функция состояния (удельный объем, энтальпия, энтропия) однозначно определяется температурой, давлением и другими параметрами. При $T_{пл}$ вещество переходит в равновесное твердое состояние – кристаллизуется (рис. 1). Однако в определенных условиях при температурах ниже $T_{пл}$ может быть получено неравновесное состояние переохлажденной жидкости, а при дальнейшем охлаждении ниже температуры стеклования $T_{ст}$ – неравновесное твердое аморфное состояние. В этом состоянии вещество может быть устойчиво в течение длительного времени.

Переход из переохлажденного жидкого в стеклообразное аморфное состояние происходит обычно в узком температурном интервале и сопровождается резким изменением свойств, в частности вязкости (на 10–15 порядков), температурного коэффициента расширения (в 10–100 раз), модулей упругости (в 10–1000 раз), теплоемкости, плотности и др., чем формально напоминает фазовый переход II рода. Однако образование стеклообразного аморфного состояния не сопровождается появлением зародышей новой фазы и физической границы раздела фаз. $T_{ст}$ не является термодинамической характеристикой вещества и в зависимости от условий измерения может меняться на несколько десятков градусов.

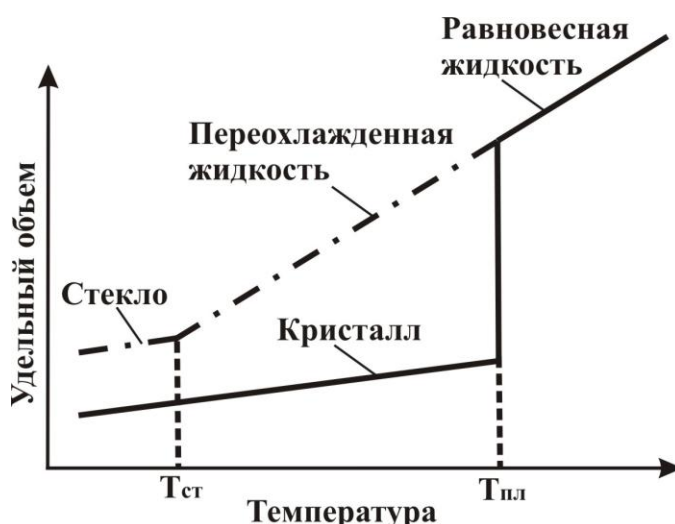


Рис. 1. Температурные интервалы существования аморфного и кристаллического состояний вещества: сплошная линия – равновесное состояние, штрихпунктирная – неравновесное

Аморфный. Не имеющий кристаллической структуры, некристаллический.

Аморфный твердый. Твердый материал, структура которого не имеет кристаллической периодичности, то есть структура составляющих атомов или молекул не повторяется периодически в трех измерениях.

Анизотропия. Зависимость физических свойств (механических, оптических, электрических, реологических и т.д.) вещества от направления.

См. также *Изотропия*.

Б

Бертоллиды. Соединения переменного состава, не подчиняющиеся законам постоянных и кратных отношений. Бертоллиды являются нестехиометрическими бинарными (тройными) соединениями переменного состава. Их состав зависит от способа получения. Многочисленные случаи образования бертоллидов зафиксированы в металлических системах, а также среди оксидов, сульфидов, карбидов, гидридов и др. Например, оксид ванадия (II) может иметь в зависимости от условий получения состав $\text{VO}_{0,9} \dots \text{VO}_{1,3}$. Данный термин был введен Н.С. Курнаковым в 1912–1914 гг. в память о К.Л. Бертолле.

Бертоллидами исторически считали соединения с ненулевой областью гомогенности, но в современном смысле – это соединения, область гомогенности которых вообще не включает стехиометрический состав. Причём стехиометричность трактуется не по составу, а с учётом структурных данных (концентрации дефектов, заселённости кристаллографических позиций). Естественно, в такой класс попадают в основном немолекулярные соединения. Внутри области гомогенности бертоллида нет состава с макроскопически идеальными (единичными) заселённостями позиций, в отличие от дальтони́дов.

Бивариантное равновесие (Ди- или двухвариантное равновесие). Равновесие системы, число термодинамических степеней свободы которой равно двум.

Бинарная система (Двухкомпонентная система). Полный ряд химических составов смесей двух компонентов во всех возможных пропорциях: Na–K, CaO–MgO, NaNO₃–H₂O, NaCl–SrCl₂, C₁₀H₁₂–C₁₆H₃₄, C₆H₆–C₁₂H₂₆.

Бинарный сплав. Сплав, содержащий только два составляющих вещества, например два оксида, две соли, два органических вещества и т.д.

См. также *Составляющее вещество*.

В

Визуально-политермический анализ (ВПА). Сущность анализа состоит в визуальном наблюдении за плавлением кристаллов при нагревании с одновременной регистрацией соответствующей температуры и за появлением первых кристаллов, выделяющихся при охлаждении расплава. Определяют температуры начала кристаллизации исходного состава и смесей на разрезах систем, получаемых методом расчета по специальным таблицам (Е.К. Коробка) и добавляемых в исходный состав.

На рис. 2-4 показан пример планирования разрезов в методе ВПА при исследовании тройной эвтектической системы и диаграммы плавкости некоторых разрезов. Так как тройная эвтектика располагается в треугольнике, соединяющем эвтектики e_1 , e_2 и e_3 , разрезы для экспериментального исследования необходимо выбирать таким образом, чтобы на каждой моновариантной кривой можно было определить по 2-3 точки (1...7). Каждый из выбранных для эксперимента разрезов имеет вид, показанный на рис. 3. Состав тройной эвтектики Е определяется про-

должением пересечения линий моновариантных равновесий e_1 123, e_2 67, e_3 45 на концентрационном треугольнике, а также построением проекций кривых моновариантных равновесий на стороны [BC] (рис. 4, а), [AC] (рис. 4, б) и [AB]. На пересечении разрезов $A - \bar{E}_1$, $B - \bar{E}_2$ и $C - \bar{E}_3$ получаем координаты эвтектики (или области, включающей эвтектику). Таким образом, используя ВПА, можно получить полную информацию о ликвидусах изучаемых систем.

Аналогично ВПА исследуются тройные взаимные системы.

Для исследования четырехкомпонентных и четырехкомпонентных взаимных систем, чтобы выявить точки невариантных равновесий, необходимо исследовать ряд треугольных (рис. 5) и квадратных сечений (рис. 6). При этом число экспериментальных разрезов и экспериментальных точек больше по сравнению с проекционно-термографическим методом (ПТГМ).

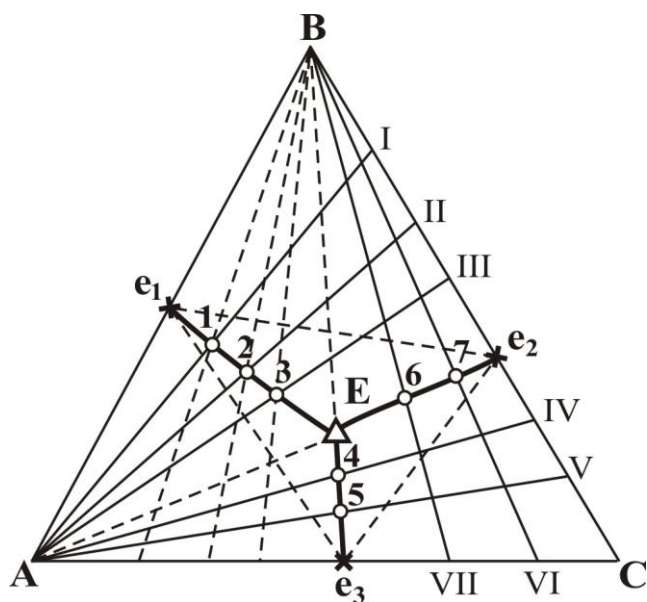


Рис. 2. Расположение разрезов для исследования тройной системы

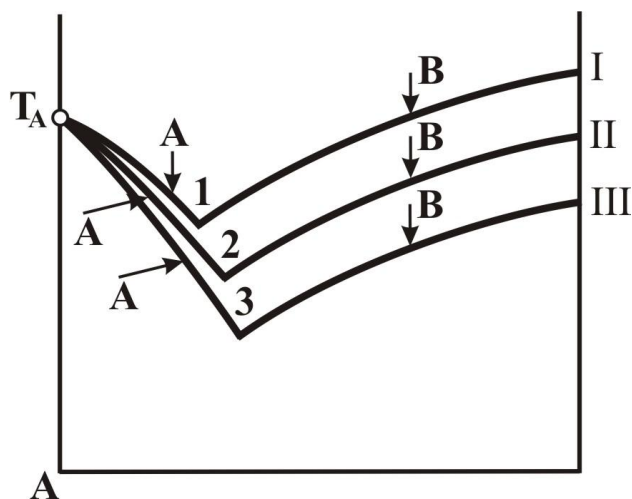


Рис. 3. Диаграммы плавкости разрезов I–III тройной системы ABC

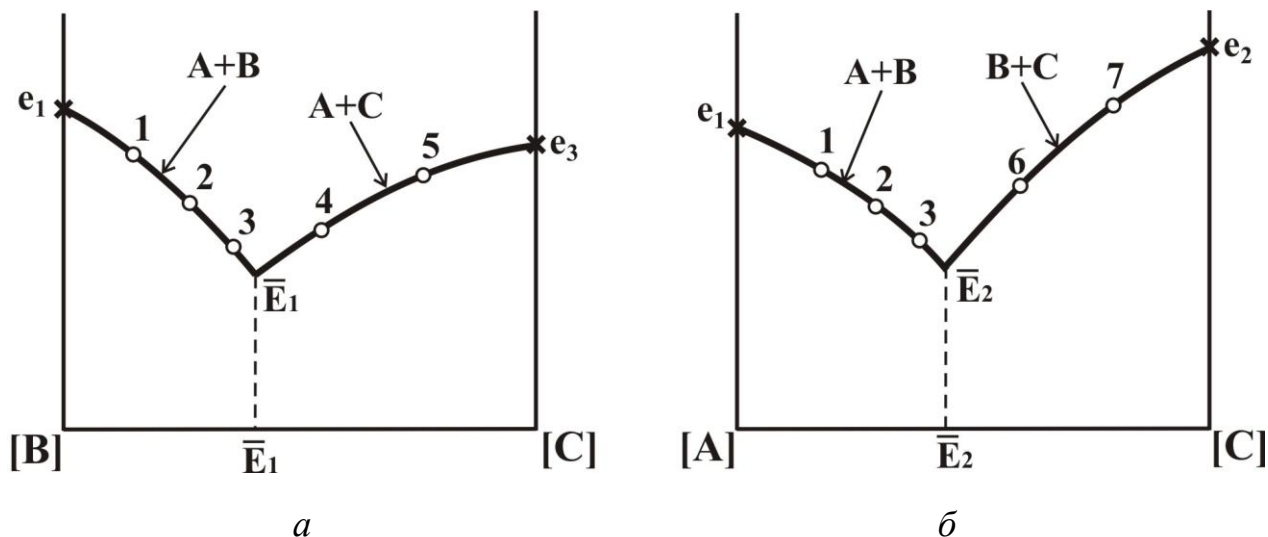


Рис. 4. Проекция кривых моновариантных равновесий на стороны BC (а) и AC (б)

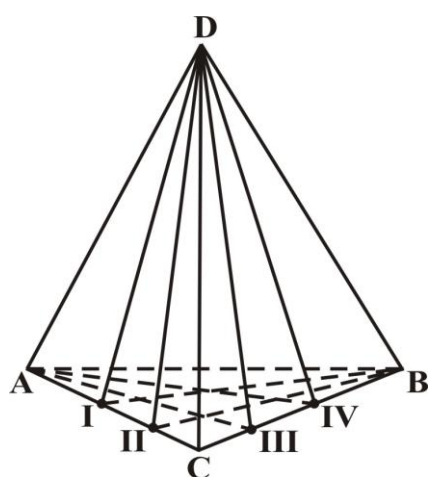


Рис. 5. Треугольные сечения в четырехкомпонентной системе

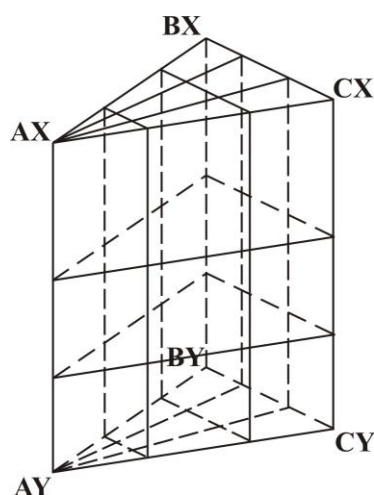


Рис. 6. Квадратные сечения в четырехкомпонентной взаимной системе

Внутренняя энергия. Символ – U , единица – Дж, кДж. Термодинамическая функция состояния системы. Внутренняя энергия в основном складывается из кинетической энергии движения частиц (атомов, молекул, ионов, электронов) и энергии взаимодействия между ними (внутри- и межмолекулярной). Существование внутренней энергии постулируется первым законом термодинамики. Абсолютные значения внутренней энергии не могут быть определены, так как нельзя привести систему в состояние, лишенное энергии. Измерению поддается только изменение внутренней энергии системы:

$Q + A = \Delta U = U_2 - U_1$, где Q – подводимое к системе тепло, A – работа, совершаемая системой, U_1 и U_2 – внутренняя энергия исходного и конечного состояний системы.

Время. Символ – $\tau(t)$, единица – с. Во всех системах физических величин единицей времени является секунда. Допускается применение внесистемных единиц времени: минута, час, сутки: 1 сут = 24 ч = 1440 мин = 86 400 с.

Вторичные химические источники тока (ХИТ) (Аккумулятор). См. *Химический источник тока*.

Второе начало термодинамики. *Закон возрастания энтропии S.* Второе начало термодинамики – это закон термодинамики, устанавливающий необратимость макроскопических процессов, протекающих с конечной скоростью. Необратимы процессы, которые могут самопроизвольно протекать только в одном направлении – явления переноса (теплообмен при конечной разности температур, вязкое трение, диффузия), осаждение, растворение, механическое трение и др., протекающие с конечной скоростью.

В 1850 г. немецкий учёный Р. Клаузиус (R. Clausius) предложил название "*второе начало термодинамики*" и сформулировал закон, согласно которому невозможен процесс самопроизвольного перехода теплоты от холодных тел к телам, имеющим более высокую температуру. В более широком смысле невозможность самопроизвольного перехода теплоты означает невозможность процесса, единственным следствием которого был бы переход теплоты от тела с меньшей температурой к телу с большей температурой без того, чтобы в окружающей среде не произошли ещё какие-либо изменения (например, механические, тепловые и др.). В 1851 г. английский физик У. Томсон (W. Thomson, Лорд Кельвин (Lord Kelvin)) обосновал, что в природе невозможны процессы, единственным следствием которых было бы совершение механической работы, произведённой в результате охлаждения теплового резервуара. В реальных тепловых двига-

телях процесс превращения теплоты в работу обязательно сопровождается передачей некоторого количества теплоты внешней среде.

В современной термодинамике второе начало термодинамики формулируется как закон возрастания энтропии S . Согласно этому закону в замкнутой макроскопической системе в любом реальном процессе энтропия либо возрастает, либо остаётся неизменной, т.е. $\delta S > 0$ (для обратимых процессов $\delta S = 0$). Для незамкнутой системы в случае необратимых процессов:

$$\begin{aligned}\delta Q &< T\delta S, \\ \delta U - T\delta S - \delta A &< 0,\end{aligned}$$

где δQ – количество теплоты, переданное системе; δA – работа, совершённая системой; δU – изменение внутренней энергии системы. Для обратимых процессов $\delta Q = T\delta S$, $\delta U - T\delta S - \delta A = 0$.

Вязкость. Свойство газов и жидкостей оказывать сопротивление перемещению одной их части относительно другой при разных видах деформации.

Количественной характеристикой вязкости являются динамическая и кинематическая вязкости.

Динамическая вязкость (символ η , единица – $\text{Па} \cdot \text{с} = \text{Н} \cdot \text{с} \cdot \text{м}^{-2}$) определяется из уравнения: $dF = \eta \frac{dv}{dl} dS$, где dF – сила внутреннего трения, действующая на площадку dS поверхностного слоя; $\frac{dv}{dl}$ – градиент скорости, с^{-1} . Более строгое название этой физической величины – *коэффициент вязкости*.

Кинематическая вязкость (символ ν , единица – $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$) – величина, равная отношению коэффициента вязкости среды к ее плотности: $\nu = \eta / \rho$.

Единица кинематической вязкости, равная $1 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, получила название *стокс (Ст)*.

См. также *Относительная вязкость*.

Г

Гальванический ряд. Список металлов и сплавов, размещаемых согласно их относительным потенциалам коррозии в данной окружающей среде.

Генезис фазовых диаграмм бинарных систем. Общий вид фазовой диаграммы определяется степенью химического сродства компонентов системы, т.е., в конечном итоге, прочностью химических связей в продуктах взаимодействия (растворах, расплавах, химических соединениях).

Степень химического сродства непосредственно связана с температурой и теплотой плавления и парообразования вещества, т.к. при плавлении происходит исчезновение дальнего порядка в кристаллической структуре (разрыв $\sim 6\%$ всех химических связей), а переходу в парообразное состояние соответствует практически полный разрыв всех химических связей. Отсюда следует, что изменение общего вида фазовой диаграммы можно сопоставить с разностью температур плавления компонентов системы. Например, фиксируя температуру плавления одного из компонентов (А), можно последовательно заменять второй компонент (В) с одним лишь условием, чтобы все заменяемые компоненты были изоструктурны, а также сходны по своему электронному строению и типу химической связи. Если в системе образуется химическое соединение, то в качестве аргумента логично выбрать разность электроотрицательностей компонентов, характеризующую нарастание химического сродства более высокого порядка.

На рис. 7 показан постепенный переход от полной взаимной растворимости компонентов как в жидком, так и твердом состоянии к практически полной нерастворимости в обеих фазах. При постепенном понижении температуры плавления второго компонента в твердофазной области появляется бинодальная кривая («купол нерастворимости»), которая соответствует распаду непрерывного твердого раствора на два ограниченных (диаграммы AB_1 и AB_2 на рис. 7, а и диаграмма AB_1 на рис. 7, б). Понижение температуры плавления

компонента В также приводит к повышению температуры начала распада однофазного твердого раствора (подъем «купола несмешиваемости» в область высоких температур), что сопровождается расширением двухфазной области $\alpha + \beta$. В конечном итоге это приводит к пересечению бинодальной кривой линии солидуса и ликвидуса с образованием фазовой диаграммы с эвтектической или перитектической схемой плавления ограниченных твердых растворов.

Очевидно, что если бинодальная кривая пересекает линии солидуса и ликвидуса, имеющие экстремумы, то образуется эвтектическая схема плавления (рис. 7, а). Если же она пересекает линии солидуса и ликвидуса, не имеющие экстремума, то образующаяся система будет соответствовать перитектическому типу плавления твердых растворов (рис. 7, б).

Отмеченные явления тесно связаны с изменением общего вида фазовой диаграммы: понижение температуры плавления компонента В приводит к провисанию линий ликвидуса и солидуса – они более круто спускаются вниз и пересекаются при все более низкой температуре. Это приводит к последовательному температурному понижению эвтектической горизонтали, уменьшению областей существования твердых растворов α и β , а также к смещению эвтектической и перитектической точек в сторону более легкоплавкого компонента В (рис. 7, а – диаграммы АВ₃, АВ₄, АВ₅; рис. 7, б – диаграммы АВ₂, АВ₃, АВ₄).

Параллельно с описанными процессами в изменении твердофазной растворимости начинает наблюдаться тенденция системы к расслоению в жидком состоянии. Первым признаком этого служит появление на линии ликвидуса точки перегиба (рис. 7, а – диаграмма АВ₅; рис. 7, б – диаграмма АВ₄). Развитие этого процесса проявляется в возникновении в области жидкого состояния бинодальной кривой, свидетельствующей о распаде гомогенного расплава на два жидких слоя (рис. 7, а – диаграмма АВ₆; рис. 7, б – диаграмма АВ₅). В пределе эта тенденция приводит к практически полной взаимной нерастворимости компонентов в жидком и твердом состоянии (рис. 7, а – диаграмма АВ₇; рис. 7, б – диаграмма АВ₆).

Следующим этапом в изменении химического сродства компонентов системы является переход от непрерывных твердых растворов к образованию химического соединения, плавящегося по дистектической или перитектической схемам.

Известно, что в зависимости от природы компонентов твердые растворы с понижением температуры могут проявлять как тенденцию к распаду, так и тенденцию к кристаллохимическому упорядочению с образованием сверхструктур (соединений Курнакова). На рис. 8 показан переход от полной взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии к образованию конгруэнтно плавящегося химического соединения АВ. По мере возрастания роли геометрического (размерного) фактора, связанного с возможностью упорядоченного размещения атомов разного сорта в единой кристаллической решетке, кривые начала и конца процесса упорядочения постепенно приближаются к линии солидуса твердого раствора, и после их пересечения образуется фазовая диаграмма с конгруэнтно плавящимся химическим соединением (рис. 8). В этом развитии действуют металлохимические факторы более высокого порядка (различие в относительной электроотрицательности компонентов, их электронной концентрации), что приводит к повышению вклада ковалентно-ионной составляющей химической связи и связанному с этим фактором росту температуры плавления соединения. Повышение термодинамической стабильности соединения также связано с уменьшением области твердых растворов на базе соединения (область гомогенности γ -фазы). При доминирующем ионно-ковалентном характере связи эта область практически вырождается в прямую линию, т.к. растворимость компонентов в соединении может составлять тысячные и миллионные доли процента (рис. 8).

На рис. 9 приведена схема перехода от твердых растворов к химическому соединению, плавящемуся инконгруэнтно. В данном случае также причиной изменения общего вида фазовой диаграммы является рост химического сродства компонентов, но образующееся в конечном итоге химическое соединение отличается малой стабильностью при повышенных температурах, и пересечение куполообразной

области упорядочения твердых растворов с линиями солидуса и ликвидуса образует фазовую диаграмму с инконгруэнтно плавящимся химическим соединением.

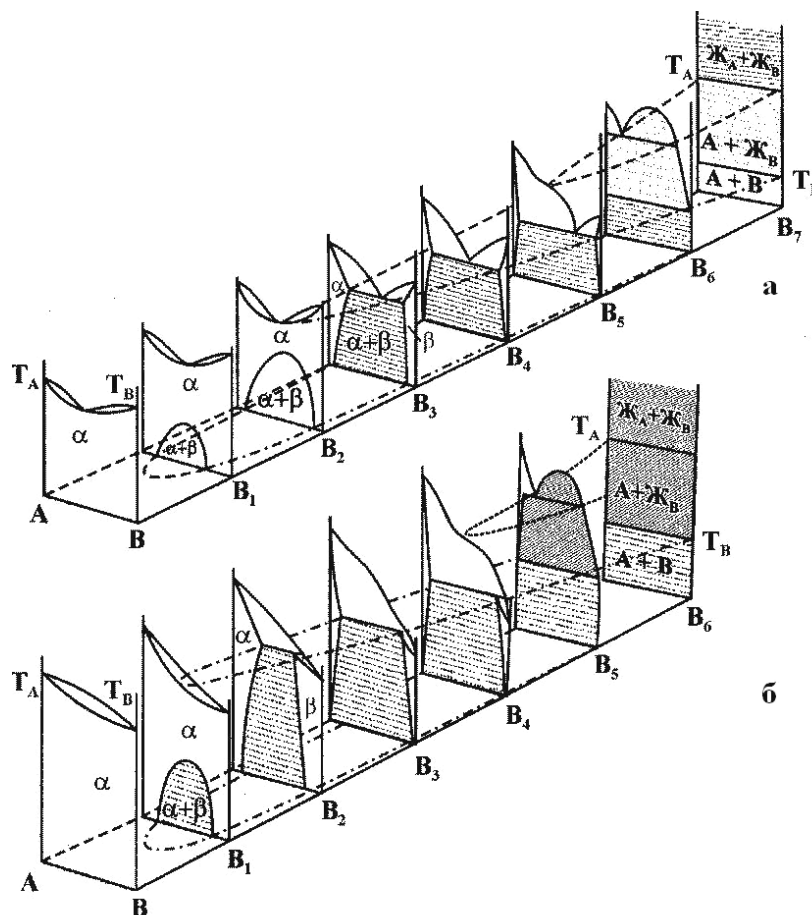


Рис. 7. Генезис фазовых диаграмм бинарных систем от полной взаимной растворимости к полной нерастворимости:
а – через эвтектику; б – через перитектику

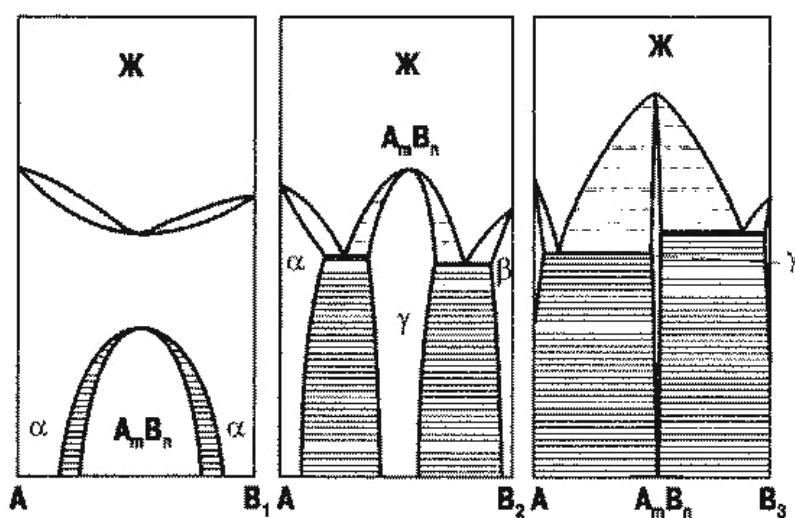


Рис. 8. Генезис фазовых диаграмм бинарных систем с образованием конгруэнтно плавящегося соединения A_mB_n

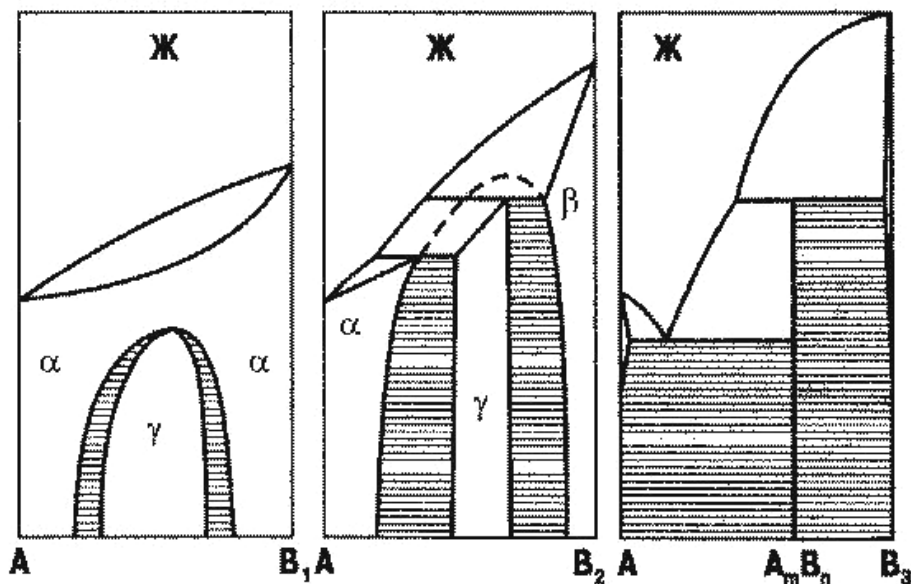


Рис. 9. Генезис фазовых диаграмм бинарных систем с образованием инконгруэнтно плавящегося соединения A_mB_n

Геометрический комплекс. См. *Комплекс*.

Гетерогенная система (Гетерофазная система). Неоднородная термодинамическая система, неотъемлемым признаком которой является наличие различных по физическим свойствам или химическому составу частей (фаз). Другими словами, гетерогенность неразрывно связана с гетерофазностью, т.е. гетерогенная система содержит как минимум две фазы. *Гетерогенность* – свойство системы, заключающееся в том, что её характеристики (концентрации компонентов, плотность, вязкость, удельная теплоёмкость, давление и др.) в объёме системы изменяются скачком (с разрывом) на границах раздела фаз.

Фазы, на границах которых происходят резкие изменения характеристик, могут различаться по физическим свойствам (например, по агрегатному состоянию: вода, лёд, водяной пар; по молекулярно-кристаллической структуре вещества: сажа, графит, алмаз; моноклинная и ромбическая сера и др.) или по химическому составу частей. Например, молоко и майонез – эмульсии типа "масло в воде" – однородны на макроуровне; в первой капельки жира диспергированы в воде, а во второй капельки масла диспергированы в концентрированном водном растворе белка, а по существу это гетерогенные системы. В металлургической промышленности при неравновесной кри-

сталлизации сплава образуются концентрационные микронеоднородности, для ликвидации которых сплавы подвергаются гомогенизирующему отжигу.

Гетерогенный катализ осуществляется твёрдыми веществами с развитой поверхностью, на которой присутствуют так называемые активные центры. Реагенты находятся в газовой или жидкой фазе. Собственно гетерогенный катализ протекает в несколько стадий: диффузия реагентов к поверхности катализатора, адсорбция молекул на активных центрах, химическая реакция, десорбция продуктов и их диффузия в объём фазы.

Переходную область между гетерогенными системами и гомогенными занимают коллоидные растворы, в которых твёрдые частицы либо свободны, либо окружены молекулами поверхностно-активных веществ, влияющих на поверхностную активность, распределены в водной (или другой) среде. Эти частицы столь малы, что к ним не всегда применимо понятие фазы; буровые растворы, например, классифицируются как гетерогенные, гетерофазные системы – золи. В отличие от них так называемые цементные растворы являются суспензиями, даже если частицы клинкера окружены молекулами поверхностно-активных веществ.

Иногда гетерогенность системы неявно выражена или не проявляет себя. Например, туманы и тонкие эмульсии не производят впечатления гетерофазных систем, а в суспензиях и пенах гетерофазность выражена достаточно чётко. Суспензии и эмульсии являются неньютоновскими жидкостями, высококонцентрированные суспензии могут проявлять свойства дилатантных жидкостей.

См. также *Гетерогенное равновесие, Гомогенная система, Дисперсионная среда, Дисперсная фаза, Дисперсность, Дисперсные системы.*

Гетерогенное равновесие (Междуфазное равновесие, Гетерофазное равновесие). Равновесие между двумя или более фазами в гетерогенной системе.

Гомогенная система (Гомофазная система). Термодинамическая система, не содержащая частей, отделённых друг от друга поверхностями раздела фаз. Характеристики среды (концентрации ком-

понентов, плотность, удельная теплоёмкость, теплопроводность, вязкость, давление и др.) в пространстве не изменяются либо изменяются непрерывно, без скачков и разрывов. Гомогенная система однофазна, т.е. характеризуется отсутствием внутренних поверхностей раздела; гетерогенная система содержит как минимум две фазы. Примерами гомогенных систем являются газовые смеси, жидкие и твёрдые растворы, расплавы и др. системы, состоящие из однородных элементов. Например, гомогенный катализ осуществляется с помощью катализаторов, находящихся в той же фазе, что и реагенты.

Гомогенные системы, характеристики которых одинаковы во всём объёме системы, называются физически однородными гомогенными системами. Гомогенные системы, характеристики которых в объёме системы изменяются, причём изменяются непрерывно, и нет частей, ограниченных поверхностями раздела, на которых хотя бы одно свойство изменялось скачком, называются физически неоднородными гомогенными системами. Например, газ в поле тяготения или рабочее тело турбины – их плотность, температура, вязкость и некоторые другие характеристики изменяются соответственно с высотой и по мере прохождения ступеней турбины.

См. также *Гомогенное равновесие, Гетерогенная система*.

Гомогенное равновесие (Внутрифазное равновесие, Гомофазное равновесие). Равновесие в гомогенной системе.

Граничные (ограниченные) твердые растворы. Растворы ограниченной концентрации на основе компонентов системы.

Условия образования граничных твердых растворов.

Граничные твердые растворы на основе металлов А и В образуются всегда при несоблюдении условий образования непрерывных рядов твердых растворов, т. е. когда металлы заметно отличаются строением и размером атомов, кристаллической структурой и физико-химическими свойствами.

Граничные твердые растворы могут образовываться по типу *замещения, внедрения и вычитания*. Растворы внедрения в металлах образуют только неметаллические элементы (углерод, азот, кислород и др.),

атомный радиус которых значительно меньше, чем у металла-растворителя. При образовании твердого раствора внедрения атомы неметалла В располагаются не в узлах, а в междоузлиях кристаллической решетки металла А. Отсюда следует, что если твердые растворы замещения характеризуются постоянным числом атомов разного сорта в элементарной ячейке, то для растворов внедрения оно переменное и зависит от количества внедренных атомов, т. е. от состава раствора. В силу своей природы твердые растворы внедрения не могут быть непрерывными (от А до В), а всегда имеют ограниченную протяженность.

Граф. Плоская фигура, в которой отдельные точки (вершины) соединены линиями (ребрами). В вершинах графов могут стоять отдельные металлы, оксиды, соли или группы солей. Тогда ребра будут отражать связи между ними, например число общих солей или термохимические соотношения между данными группами солей.

Простой граф (рис. 10, а) не содержит кратных ребер. Ориентированный граф (рис. 10, б) имеет ребра – векторы. Ребра, замкнутые в цикл, образуют циклический граф (рис. 10, в). Если из одной вершины исходят несколько не соединяющихся между собой ребер, то получается звездный граф (рис. 10, г). Граф, показанный на рис. 10, д, называется деревом; в физико-химическом анализе он носит название «дерева фаз» или «дерева кристаллизации».

Две вершины смежны, если существует соединяющее их ребро. При этом вершины инцидентны этому ребру. Аналогично два ребра будут смежны, если имеют по крайней мере одну общую вершину.

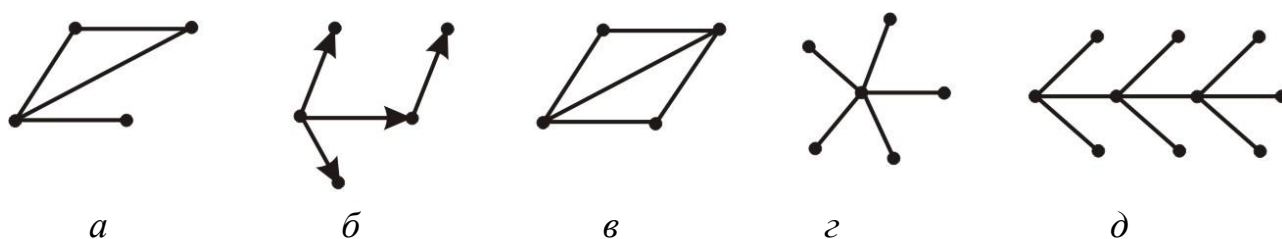


Рис. 10. Виды графов:
а – простой; б – ориентированный; в – циклический;
г – звездный; д – дерево

Д

Давление. Символ – P , единица – Па. Определяется силой, действующей перпендикулярно площади и равномерно распределенной по ней: $P = F/S$. Давление в системе СИ измеряется в паскалях (ньютонах на квадратный метр, или, что эквивалентно, джоулях на кубический метр). Применяются также следующие единицы (табл. 1): бар (bar, бар), техническая атмосфера (ат, ат), физическая атмосфера (атм, атм), миллиметр ртутного столба (mm Hg, мм рт. ст. или torr, торр), метр водяного столба (m H₂O, м вод. ст.).

В химической термодинамике единицей давления является 1 атм = 101 325 Па; 1 Па = 1 Н·м⁻². Внесистемная единица давления «бар» применяется только как единица, равная 10⁵ Па.

Дальтонидаы. Этим научным термином обычно обозначают вещества постоянного качественного и количественного состава, который не зависит от способа получения. Название происходит от имени английского учёного Джона Дальтона (John Dalton).

Таблица 1

Единицы давления

	Па	бар	ат	атм	мм рт. ст.	м вод. ст.
1 Па	1 Н/м ²	10 ⁻⁵	10,20×10 ⁻⁶	9,87×10 ⁻⁶	7,5006×10 ⁻³	1,02×10 ⁻⁴
1 бар	10 ⁵	1×10 ⁶ дин/см ²	1,02	0,987	750,06	10,197
1 ат	98066,5	0,98	1 кгс/см ²	0,96784	735,56	10
1 атм	101325	1,01	1,033	1 атм	760	10,33
1 мм рт. ст.	133,32	1,33×10 ⁻³	1,36×10 ⁻³	1,32×10 ⁻³	1 мм рт.ст.	13,595×10 ⁻³
1 м вод. ст.	9806,65	9,81×10 ⁻²	0,1	0,097	73,556	1 м вод. ст.

Исторически это понятие связано с законом постоянства состава вещества. Постоянство состава естественно для молекулярных веществ, поскольку молекулы состоят из вполне конкретных атомов

определённого вида и определённой массы. Для немолекулярных веществ, в частности для кристаллов с дефектами, могут быть большие отклонения от идеального соотношения между числом атомов. Поэтому в узком смысле (фактически устаревшем) к дальтонидам относят так называемые *стехиометрические соединения*, у которых вообще нет *области гомогенности* (области переменного состава). В широком смысле к дальтонидам также относят соединения, у которых область гомогенности имеет конечную (ненулевую) ширину, но содержит также и стехиометрический состав.

Состав дальтонидов выражается простыми формулами с целочисленными стехиометрическими индексами, например: MgO , HCl .

На основании только одного состава нельзя отнести вещество к классу дальтонидов. Например, область гомогенности оксида титана включает стехиометрический состав (где соотношение компонентов точно 1:1). Однако ни при этом составе, ни при каком-либо другом не достигаются идеальные (единичные) заселённости позиций титана и кислорода. Таким образом, данное соединение не является дальтонидом.

Дальтонидные и бертоллидные фазы. По предложению Н.С. Курнакова, промежуточные фазы переменного состава, в основе которых лежат диссоциированные соединения, стали называть *химическими соединениями переменного состава*, или *бертоллидами* (в честь французского химика К.Л. Бертолле (Claude Louis Berthollet), отрицавшего в свое время постоянство химического состава соединений). Наоборот, промежуточные фазы на основе недиссоциированных соединений, состав которых подчиняется закону простых (или кратных) стехиометрических соотношений, были названы *дальтонидами* – в честь английского химика Дж. Дальтона (John Dalton), обосновавшего постоянство и кратность отношений в химическом составе соединений.

Если соединение A_mB_n практически не диссоциирует при плавлении (т.е. $A_mB_n \rightleftharpoons mA + nB$), то кривые ликвидуса и солидуса твердых γ -растворов на его основе пересекаются под острым углом, образуя максимум в дистектической точке D' с острой вершиной (рис. 11, а). К кривым ликвидуса в этой точке можно провести две касательные.

Чем меньше при плавлении диссоциирует соединение A_mB_n , тем больше крутизна кривых ликвидуса и солидуса около дистектической точки D' и тем острее угол пересечения этих кривых.

Если соединение A_mB_n стойко в твердом состоянии, но заметно диссоциирует при плавлении, то кривые солидуса γ -растворов остаются с острой вершиной, а кривая ликвидуса носит плавный характер (рис. 11, б). В этом случае к кривой ликвидуса можно провести только одну касательную.

Если при диссоциации соединения A_mB_n и в твердом, и в жидком состояниях (т.е. $A_mB_n \rightleftharpoons mA + nB$) максимум на кривых ликвидуса и солидуса оказывается сглаженным (рис. 11, в) и может быть сдвинут в сторону от стехиометрического состава соединения, кривые ликвидуса и солидуса в точке такого нестехиометрического максимума D' имеют одну общую касательную.

Чем больше диссоциировано соединение, тем шире область гомогенности промежуточной γ -фазы и тем больше точка максимума сдвигается в сторону от состава соединения. Полная диссоциация соединения A_mB_n означает, что оно не существует.

В работах Н.С. Курнакова и представителей его школы показано, что характерным признаком *дальтонида* является *сингулярная точка* (от лат. «особый, отдельный») или резко выраженный максимум D' на кривых ликвидуса и солидуса промежуточной γ -фазы (рис. 11, а и б). Сингулярные точки, присущие дальтонидам, обнаруживаются также на диаграммах состав–свойство (твёрдость, удельное электросопротивление, температурный коэффициент электросопротивления, модуль упругости и др.), построенных при разных температурах.

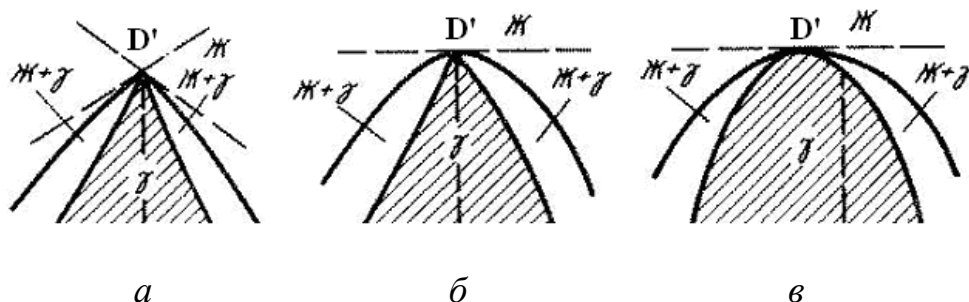


Рис. 11. Сингулярная точка (максимум D') на кривых ликвидуса и солидуса промежуточной γ -фазы

Изучение различных свойств промежуточных фаз переменного состава в области их гомогенности позволяет ответить на вопрос о том, с какой фазой – дальтонидом или бертоллидом – мы имеем дело, и оценить состав соединения, лежащего в основе дальтонидной фазы. Н.С. Курнаков подчеркивал, что не состав твердой фазы характеризует определенное химическое соединение, так как он вообще является переменным, а состав, отвечающий сингулярной точке на кривых с этой фазы.

Двойные промежуточные фазы. Промежуточные фазы образуются как при полной, так и при ограниченной растворимости компонентов в жидком состоянии. Обычно их образуют такие элементы, которые располагаются в разных подгруппах периодической системы Д.И. Менделеева, т. е. отличаются один от другого электронным строением атомов и физико-химическими свойствами. Элементы-аналоги промежуточных фаз, как правило, не образуют.

Упорядоченные твердые растворы. Это промежуточные фазы, образующиеся в твердом состоянии. Основные факторы, определяющие образование упорядоченных растворов, – размерный и электрохимический. По своим свойствам упорядоченные растворы близки к химическим соединениям.

Электронные соединения (фазы Юм-Розери). Промежуточные фазы, устойчивость которых зависит от того, насколько электронная концентрация e/a (отношение валентных электронов к числу атомов) близка к некоторым определенным значениям, получили название *электронных соединений*. Электронные соединения – это фазы переменного состава, имеющие сравнительно широкие области гомогенности. Условно химический состав этих фаз описывают формулами, отвечающими $e/a = 3/2$, $21/13$ и $7/4$.

При $e/a = 3/2$ образуются β -фазы, имеющие одну из следующих кристаллических решеток: а) объемноцентрированную кубическую (о. ц. к.) (CuZn, Cu₃Al, NiAl и др.); б) сложную кубическую типа β -Mn с 20 атомами в элементарной ячейке (CuSi, Ag₃Al, CoZn₃ и др.); в) гексагональную плотноупакованную (г. п. у.) (AgZn, Cu₅Ge, Au₅Sn и

др.). Для γ -фаз ($e/a = 21/13$) характерна сложная кубическая решетка типа α -Mn с 52 атомами в элементарной ячейке (Cu_5Zn_8 , $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$, Cu_nAl_4 и др.). Наконец, ε -фазы ($e/a = 7/4$) имеют г. п. у. решетку (CuZn_3 , Cu_3Sn , Al_3Ag_5 и др.).

Фазы Лавеса. Стехиометрический состав этих фаз описывают формулой AB_2 , где А и В – как простые, так и переходные металлы. Устойчивость кристаллической структуры фаз Лавеса в значительной степени определяется размерным (объемным) фактором. Отношение атомных радиусов компонентов для этих фаз равно $R_A/R_B \approx 1,2$ (1,09...1,34).

Фазы Лавеса имеют гранецентрированную кубическую (г. ц. к.) (MgCu_2 , Mo_2Zr , W_aZr и др.) или гексагональную плотноупакованную (г. п. у.) решетку (MgZn_2 , TaCr_2 , WBe_2 ; MgNi_2 , MoHf и др.). Образование структур типа MgCu_2 , MgZn_2 или MgNi_2 зависит от электронной концентрации. Обычно у этих промежуточных фаз узкие области гомогенности, некоторые из них претерпевают полиморфные превращения.

Фазы внедрения. Это многочисленная группа промежуточных фаз, образованных переходными металлами и неметаллами с малым атомным радиусом (углерод, азот, водород и др.). Фазы внедрения – это промежуточные фазы переменного состава, однако их часто описывают стехиометрическими формулами MeX , Me_2X , Me_4X и др., отвечающими максимальному (теоретически возможному) содержанию неметалла (Me – переходный металл, X – неметалл).

Как и в граничных растворах внедрения, атомы неметалла в фазах внедрения располагаются не в узлах кристаллической решетки, а в междоузлиях. От граничных растворов фазы внедрения отличаются тем, что: а) имеют кристаллическую решетку, отличную от решетки переходного металла; б) содержат значительно больше атомов неметалла (до 50 атомн. %); в) имеют, как правило, более широкие области гомогенности (от нескольких единиц до десятков атомных процентов). Между граничным твердым раствором и фазой внедрения на диаграмме состояния всегда имеется двухфазная область.

Кристаллическую структуру фаз внедрения определяет размерный (объемный) фактор. При соотношении $R_X/R_{\text{Me}} \leq 0,59$ (R – атом-

ный радиус) фазы внедрения почти всегда имеют простые кристаллические решетки: г. ц. к. (TiH_2 , ZrC , HfN и др.), о. ц. к. (NbH , TaH и др.), простую гексагональную (CrH , Nb_2C , NbN и др.) и г. п. у. (Ta_2H , Mo_2C , CrN и др.). Если $R_X/R_{\text{Me}} > 0,59$, то образующаяся фаза имеет сложную решетку с большим числом атомов в ячейке.

Сигма-фазы. При взаимодействии переходных металлов VA–VIA групп с металлами VIIA–VIII групп образуются промежуточные фазы, получившие название σ -фаз. Атомные радиусы металлов, образующих эти фазы, отличаются не более чем на 8 % (реже на 30–12 %). Ряд исследователей относит σ -фазы к электронным соединениям ($e/a \approx 7$). σ -фазы имеют тетрагональную решетку (типа $\beta\text{-U}$) с 30 атомами в элементарной ячейке. Химический состав σ -фаз описывается стехиометрической формулой AB (FeCr , FeV и др.), но многие из них имеют широкие области гомогенности. Некоторые σ -фазы устойчивы в ограниченном интервале температур и распадаются на смесь, состоящую из другой промежуточной фазы и граничного раствора на основе переходного металла.

Фазы со структурой никельарсенида (NiAs). Соединение NiAs имеет гексагональную решетку, образованную атомами As, а атомы Ni занимают тетраэдрические пустоты. Аналогичная структура характерна для многих промежуточных фаз, образованных переходными металлами (Mn, Fe, Cr и др.) и полуметаллами (As, Se, Te и др.). Примерами могут служить фазы CoSe , NiTe , MnAs и др., имеющие и широкие, и узкие области гомогенности.

Фазы со структурой $\beta\text{-W}$ (Cr_3Si). Промежуточные фазы типа Cr_3Si ($\beta\text{-W}$) имеют о. ц. к. решетку и упорядоченное строение. Стехиометрический состав этих фаз описывается формулой A_3B , где A – переходный металл из IVA и VA подгрупп, а B – полуметалл (Ga, Ge, Si, Sn, As и Sb), а также Cu и Au, хотя обычно эти фазы имеют переменный состав.

Соединения с нормальной валентностью. Эти промежуточные фазы образуются между типичными металлами и элементами, обладающими и металлическими, и неметаллическими свойствами. Для этих

промежуточных фаз характерен постоянный состав или узкие области гомогенности. Стехиометрические формулы названных фаз подчиняются правилам химической валентности (Mg_2Si , Mg_3Sb_2 , MgTe и др.).

К химическим соединениям с нормальной валентностью примыкает большая группа *полупроводниковых промежуточных фаз*, образованных элементами IVB–VIIIB подгрупп периодической системы Д.И. Менделеева. Фазы, объединенные в отдельные группы, имеют одинаковый стехиометрический состав и образованы элементами из одинаковых подгрупп: $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ (GaAs , AlP , IrN и др.), $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}$ (ZnTe , CdSe , HgS и др.), $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ (Al_2Se_3 , Ga_2Te_3 , In_2Se_3 и др.). Римские цифры в верхнем индексе означают номер подгруппы. Полупроводниковые промежуточные фазы характеризуются большим разнообразием кристаллических структур и могут быть постоянного и переменного состава.

Диаграмма превращений при охлаждении. Серия кривых в системе логарифмических координат «температура–время», характеризующих начало и конец превращения исходной фазы.

Диаграмма состава системы. Графическое изображение соотношений между количествами компонентов системы.

В зависимости от геометрического образа, на основе которого строится диаграмма, различают следующие виды диаграмм составов систем:

1. точка (для изображения однокомпонентной системы),
2. прямая состава (для двухкомпонентной системы),
3. треугольник состава (для трехкомпонентной системы),
4. квадрат составов (для трехкомпонентной взаимной системы),
5. тетраэдр (для четырехкомпонентной системы),
6. призма составов (для четырехкомпонентной взаимной системы),
7. пентатоп (для пятикомпонентной системы) и т.д.

Диаграмма состава двухкомпонентной системы (Прямая состава). Для изображения двухкомпонентных систем используется отрезок прямой АВ (рис. 12). В точке А 100 % компонента А и 0 %

компонента В. В точке В диаграммы состава двойной системы 100 % компонента В и 0 % компонента А.



Рис. 12. Диаграмма состава двойной системы

Диаграмма состава трехкомпонентной системы (Треугольник состава). Треугольник состава ABC используется для изображения состава систем из трех компонентов. Чаще всего применяют треугольные диаграммы, введенные Дж. Гиббсом (1876 г.) и Б. Розебомом (1894 г.).

1) Состав тройной системы по Гиббсу (рис. 13, 14) выражают в долях или процентах (массовых, атомных, молекулярных) как сумму длин перпендикуляров KM, KD и KL, опущенных из точки К, взятой внутри равностороннего треугольника ABC, на его стороны. Чтобы построить в треугольнике ABC точку К по известным концентрациям компонентов из любых точек (например, D и C), восстанавливаем перпендикуляры к сторонам AB и CB и на перпендикулярах откладываем концентрации компонентов C и A соответственно. Через точки M и L проводим прямые, параллельные сторонам AB и CB, и в пересечении получаем точку К с заданным исходным составом (высота треугольника $h = 100\%$).

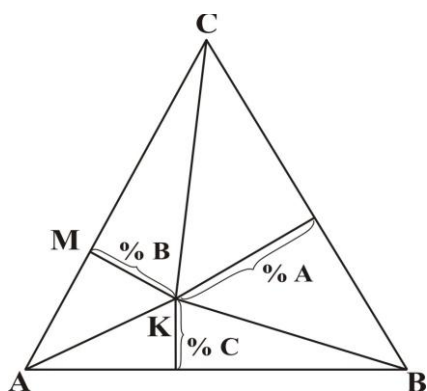


Рис. 13. Общая схема диаграммы состава по Гиббсу

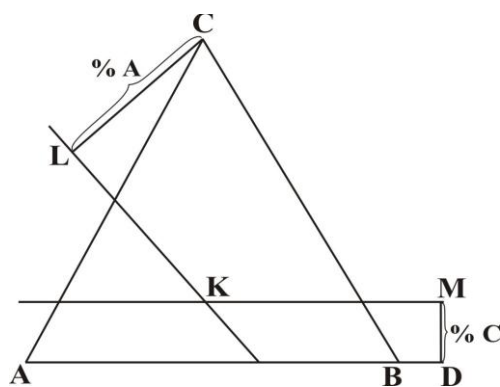


Рис. 14. Построение фигуративной точки состава по Гиббсу

2) Существуют два способа Розебома для изображения состава систем из трех компонентов.

Первый способ Розебома основан на использовании прямоугольного равнобедренного треугольника ABC (рис. 15). Для системы ABC с a % компонента А, b % компонента В, c % компонента С, приняв вершину А за начало прямоугольной системы координат, откладывают отрезки AD и AM с содержанием c % компонента С и b % компонента В соответственно и через точки D и M проводят параллельно сторонам AB и AC прямые, в пересечении которых находится точка К заданного состава. Аналогично находится и состав точки К по ее координатам в треугольнике ABC.

Состав точки К можно определить и таким образом: проводим через точку К прямые, параллельные сторонам AB, AC и BC, и, измерив отрезки AD, DD' и D'C (или соответственно MM', MA и M'B), получаем содержание c , b и a .

Для выражения концентрации растворенных веществ В и С, отнесенных к определенному количеству вещества А (растворителя, например H_2O), указывают концентрацию следующим образом: b г вещества В и c г вещества С, растворенных в 100 г вещества А; или b молей вещества В и c молей вещества С на 1000 молей вещества А и т.д. По предложению Схрейнемакера пользуются прямоугольной системой координат (рис. 16); в начале координат размещают фигуративную точку растворителя А, откладывая состав c (AA') на прямой AC и восстанавливая перпендикуляр в точке А' – состав b (точка L). Недостаток данного способа – двойная система ВС лежит в бесконечности. Этот способ удобен для изображения растворимости двух солей с общим ионом в воде.

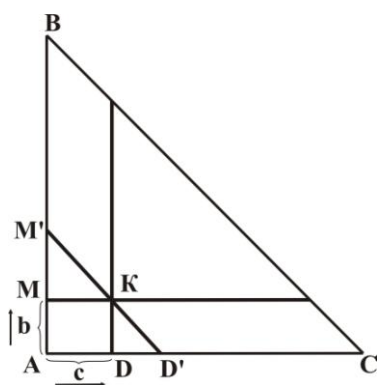


Рис. 15. Первый способ Розебома для изображения состава тройных систем

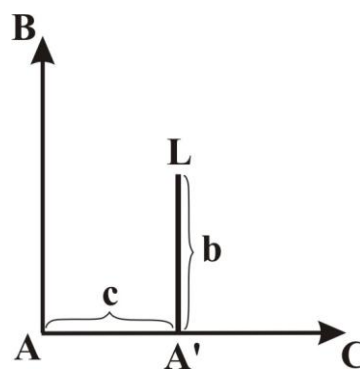


Рис. 16. Способ Схрейнемакера для изображения состава тройных систем

Второй способ Розебома для построения треугольной диаграммы: сторону равностороннего треугольника ABC принимают за 100 % (рис. 17). Состав любой точки (K) может быть выражен следующим образом:

- а) через точку K на рис. 17 проводим линии, параллельные каждой из сторон треугольника;
- б) выражаем состав точки K отрезками внутри треугольника;
- в) выражаем состав отрезками на одной из трех сторон равностороннего треугольника.

Обычно для быстрого и точного определения состава любой фигуративной точки в треугольнике наносят координатную сетку (рис. 18).

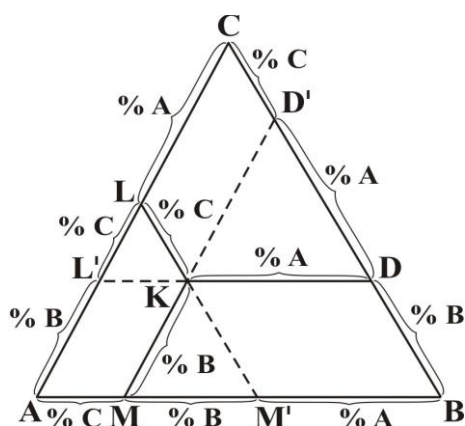


Рис. 17. Схема определения состава по Розебому

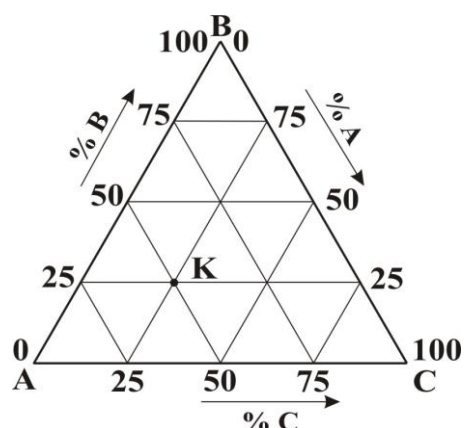


Рис. 18. Треугольник состава с координатной сеткой

Свойства треугольных диаграмм:

1. Все точки, лежащие на прямой RS, параллельной одной из сторон треугольника (AC), отвечают постоянному содержанию компонента, соответствующего противоположной вершине (B) (рис. 19, а).
2. Все точки, лежащие на прямой BD (рис. 19, б), проходящей через вершину (B) треугольника, изображают составы с постоянным отношением концентраций двух компонентов, отвечающих остальным вершинам A и C треугольника.
3. Правило рычага (или отрезков, или центра тяжести) — при смешивании двух составов Q_1 и Q_2 получается состав, фигуративная точка которого Q лежит на прямой, соединяющей точки Q_1 и Q_2 тре-

угольника ABC (рис. 19, в), причем отрезки, отсекаемые точкой Q на прямой, обратно пропорциональны массам смешиваемых составов:

$$\frac{QQ_1}{QQ_2} = \frac{m_2}{m_1}; \quad \frac{QQ_1}{QQ_2} = \frac{m_1}{m}; \quad \frac{QQ_1}{QQ_2} = \frac{m_2}{m}.$$

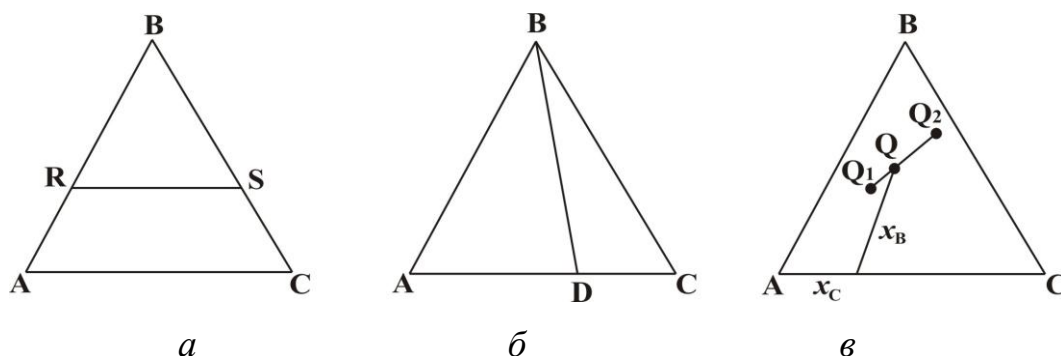


Рис. 19. Свойства треугольных диаграмм

Приведенные формулы выражают два правила.

1. *Правило соединительной прямой*, согласно которому фигуративная точка смеси находится на отрезке прямой, соединяющей фигуративные точки исходных смесей, между фигуративными точками смешиваемых веществ.

2. *Правило рычага*, которое дает количественные соотношения между исходными и конечными составами.

Координаты трех точек T_1 , T_2 , T_3 в тройной системе (составы с массами m_1 , m_2 , m_3 соответственно) дают координаты центра тяжести T (рис. 20):

$$\begin{aligned} \frac{x_1'x_1''x_1'''}{m_1m_1m_1}, \\ \frac{x_2'x_2''x_2'''}{m_2m_2m_2}, \\ \frac{x_3'x_3''x_3'''}{m_3m_3m_3}, \end{aligned}$$

где x_A', x_A'', x_A''' ; x_B', x_B'', x_B''' и x_C', x_C'', x_C''' – содержание компонентов А, В и С в составах T_1 , T_2 и T_3 соответственно.

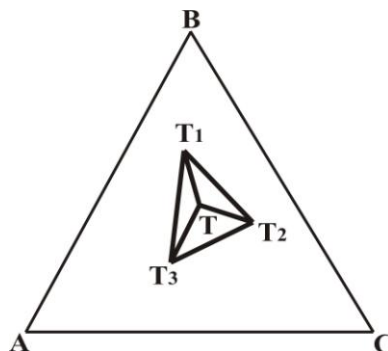


Рис. 20. Определение центра тяжести составов T_1 , T_2 и T_3

Массы составов связаны с площадями треугольников, получаемых соединением точки T с точками T_1 , T_2 , и T_3 :

$$m_1 = \frac{S_{TT_2T_3}}{S_{T_1T_2T_3}}; \quad m_2 = \frac{S_{TT_1T_3}}{S_{T_1T_2T_3}}; \quad m_3 = \frac{S_{TT_1T_2}}{S_{T_1T_2T_3}}.$$

Правила рычага и центра тяжести действительны при построении диаграмм, когда концентрации компонентов выражены таким образом, что сумма их равна постоянной величине.

Диаграмма состава трехкомпонентной взаимной системы (Квадрат составов). Трехкомпонентная взаимная система на плоскости изображается квадратом составов (квадрат Иенеке) (рис. 21).

Состав любой точки O может быть выражен по первому способу Розебома из треугольника AX – BX – AY (отрезок OP – состав AY ; отрезок OQ – состав BX) или из треугольника BX – AX – BY (OQ' – состав AX ; отрезок OP' – состав BY).

В обратном порядке находят фигуративную точку O по известным концентрациям веществ AX , BX , AY (или AX , BX , BY).

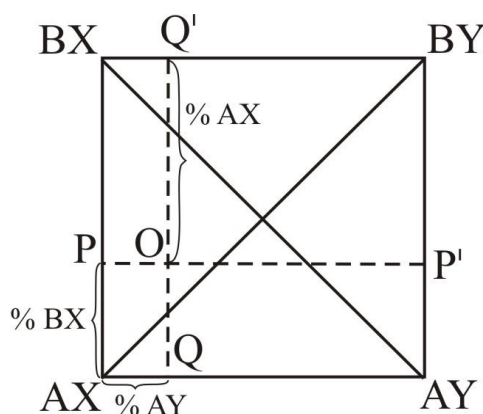


Рис. 21. Диаграмма составов трехкомпонентной взаимной системы $A, B || X, Y$

Диаграмма состава четырехкомпонентной системы (Тетраэдр). Четырехкомпонентные простые системы состоят из четырех компонентов, между которыми невозможны реакции обмена или вытеснения. Состав изображается (Розебом) правильным тетраэдром (полиэдр) – четырехугольником, образованным четырьмя равнобедренными треугольниками (или, по-другому, треугольная пирамида, основание которой, а также боковые грани – правильные треугольники) (рис. 22). Тетраэдр имеет четыре вершины (исходные компоненты), шесть ребер (двухкомпонентные системы) и четыре грани (тройные системы).

Построение в тетраэдре производится так: пусть дана смесь, содержащая a % компонента А, b % В, c % С и d % D. Требуется построить фигуративную точку М ее состава. Сумма концентраций всех компонентов: $a + b + c + d = 100$ %.

Берем правильный тетраэдр ABCD (рис. 22), делим его ребра, выходящие из вершины А, на 100 равных частей, откладываем на них от точки А отрезки $AE = b$, $AF = c$, $AG = d$ и через полученные точки Е, F и G проводим плоскости, параллельные граням ACD, ABD и ABC. Пересечение трех плоскостей и дает фигуративную точку состава смеси М. Из рис. 22 видно, что если принять точку А за начало прямолинейной косоугольной системы координат, а пересекающиеся в этой точке ребра АВ, АС и АД – за координатные оси, то процентные содержания компонентов В, С, D (т.е. b , c , d) будут координатами точки М.

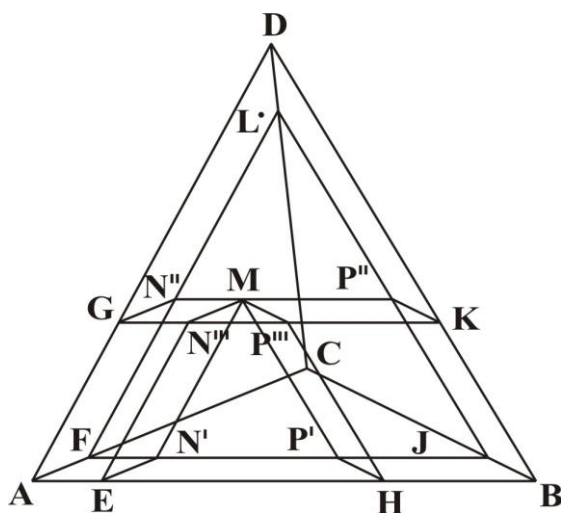


Рис. 22. Построение фигуративной точки состава в тетраэдре

Если, наоборот, дана точка М внутри тетраэдра и требуется найти отвечающий ей состав, то следует через эту точку провести плоскости, параллельные трем граням тетраэдра, например плоскости $EN'MN'''$, $FN'MN''$ и $GN''MN'''$, параллельные граням ACD, ABD и ABC. Отрезки, которые они отсекают на соответствующих ребрах, дают процентное содержание трех компонентов: $AE = b$; $AF = c$; $AG = d$. Процентное содержание четвертого компонента, в этом случае А, найдем как разность $1 - (b + c + d)$.

Рассмотрим некоторые *свойства тетраэдра* (рис. 23).

1. Все точки, лежащие на плоскости KLM, параллельной одной из граней тетраэдра ABC, отвечают системам с постоянным содержанием того компонента D, который соответствует вершине, противоположной этой грани (рис. 23).

2. Все точки, лежащие на плоскости, проходящей через ребро тетраэдра ADE (рис. 23), соответствуют составам с постоянным отношением концентраций двух компонентов В и С, отвечающих вершинам тетраэдра, которые не лежат в указанной плоскости. Это отношение равно отношению отрезков, отсекаемых этой плоскостью на ребре и взятых в обратном порядке, соединяющем указанные вершины ($CE : BE$, т.е. $b/c = CE/BE$; рис. 23). HF/FG и $H'F'/F'G'$ также равны b/c .

3. Все точки, лежащие на прямой AE (рис. 24), проходящей через вершину тетраэдра ABCD, соответствуют системам с постоянным отношением концентраций трех компонентов В, С и D, отвечающих вершинам тетраэдра, через которые указанная прямая не проходит: $d : c : b = EE' : EE'' : EE'''$ или $d : c : b = FF' : FF'' : FF'''$ (рис. 24).

4. Соблюдается правило рычага для смеси двух составов P_1 и P_2 (рис. 25) с массами m_1 и m_2 :

$$\frac{P_1P}{PP_2} = \frac{m_2}{m_1}, \quad \frac{PP_2}{P_1P_2} = \frac{m_1}{m}, \quad \frac{P_1P}{P_1P_2} = \frac{m_2}{m},$$

а также трех и более составов.

Для планирования эксперимента используют развертку (плоскую диаграмму) граневых элементов (рис. 26), на которую затем наносят данные по двух- и трехкомпонентным системам.

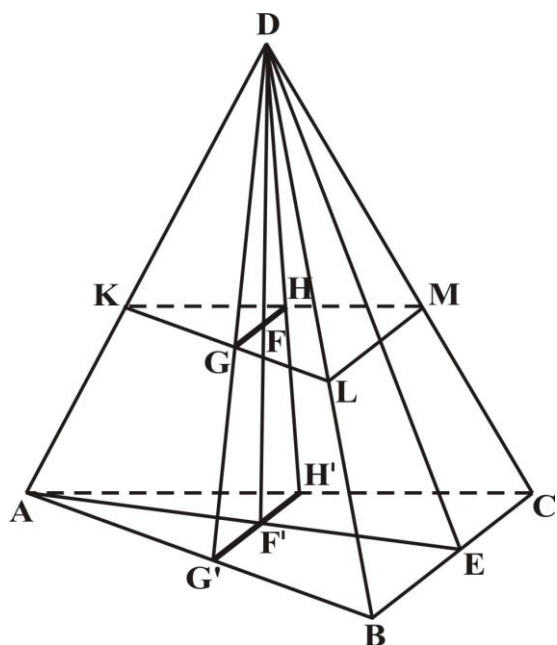


Рис. 23. Свойства точек плоскости тетраэдра, проходящей через ребро

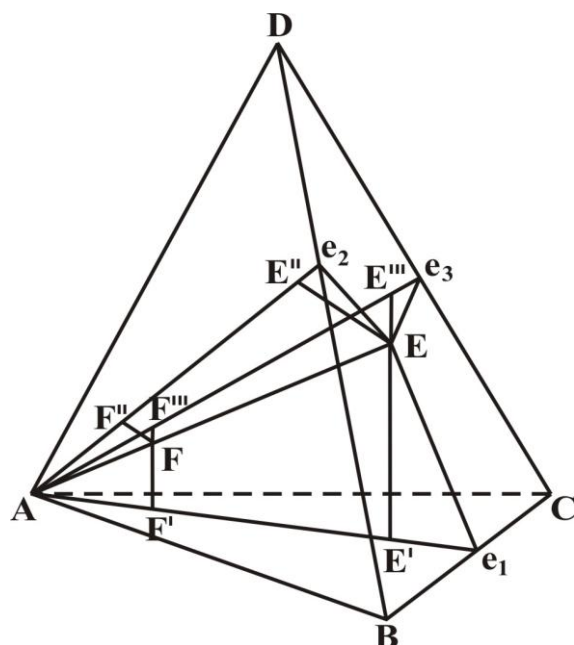


Рис. 24. Свойства точек прямой, проходящей через вершину тетраэдра

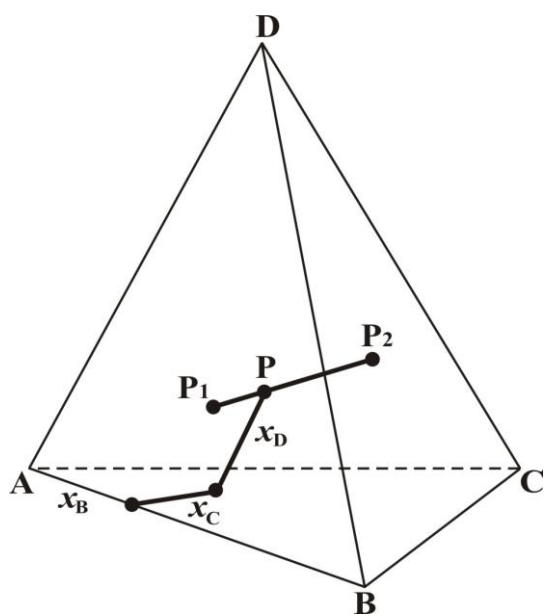


Рис. 25. Правило рычага в четверных системах

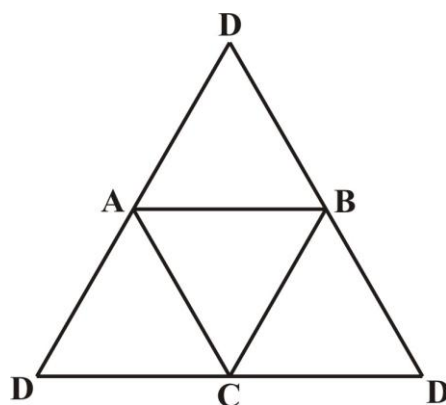


Рис. 26. Развертка граневых элементов тетраэдра

Диаграмма состава четырехкомпонентной взаимной системы (Призма составов). Четырехкомпонентная взаимная система – система, в которой возможны реакции обмена или вытеснения (для солевых систем класса $3K||2A$ или $2K||3A$). Изображается состав в виде треугольной призмы (метод Иенеке) (рис. 27), шесть вершин которой отображают исходные вещества (AX, BX, CX, AY, BY, CY), ребра –

двухкомпонентные системы ($AX-BX$, $AX-CX$, $AX-AY$, $BX-CX$, $BX-BY$, $CX-CY$, $AY-BY$, $AY-CY$, $BY-CY$), грани $AX-BX-CX$ и $AY-BY-CY$ – тройные системы; грани $A,B\|X,Y$; $A,C\|X,Y$ и $B,C\|X,Y$ – тройные взаимные системы. Для исследования экспериментально пользуются преимущественно плоскими развертками граневых элементов (рис. 28).

См. также *Классификация систем*.

Диаграмма состава пятикомпонентной системы (Полиэдр). Полиэдр пятикомпонентной системы (рис. 29) включает: 5 вершин (исходные компоненты), 10 ребер (двойные системы – AB , AC , AD , AF , BC , BD , BF , CD , CF , DF), 10 неповторяющихся граней (тройные системы – ABC , ABD , ACD , BCD , AFD , AFC , CDF , CBF , BDF , ABF). Кроме этого, пятикомпонентная система включает 5 тетраэдров (четырёхкомпонентных систем) – $ABCD$, $ABDF$, $ACDF$, $ABCF$, $BCDF$. Развертка граневых элементов (плоский чертеж) пентатоба приведена на рис. 30, применяется для экспериментального изучения систем (выбор политермических сечений, например $GHLK$ на рис. 30).

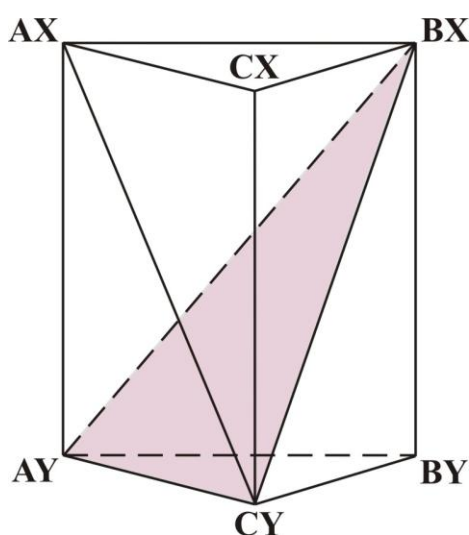


Рис. 27. Призма составов (метод Иенеке)

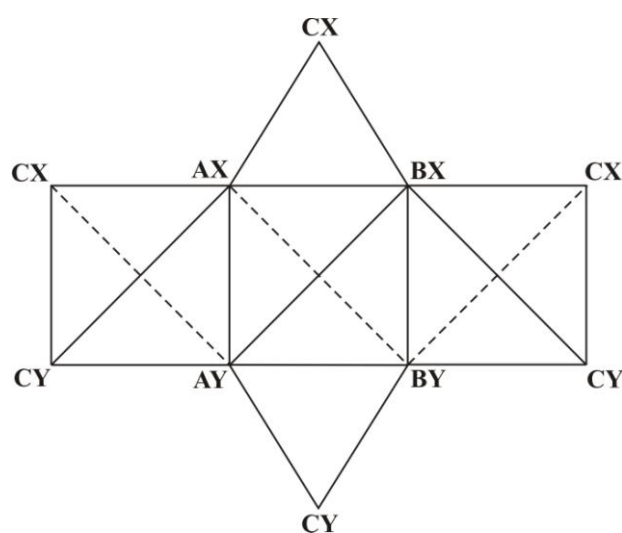


Рис. 28. Развертка граневых элементов призмы составов

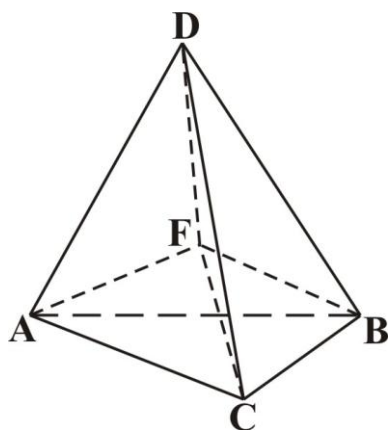


Рис. 29. Модель пятикомпонентной системы

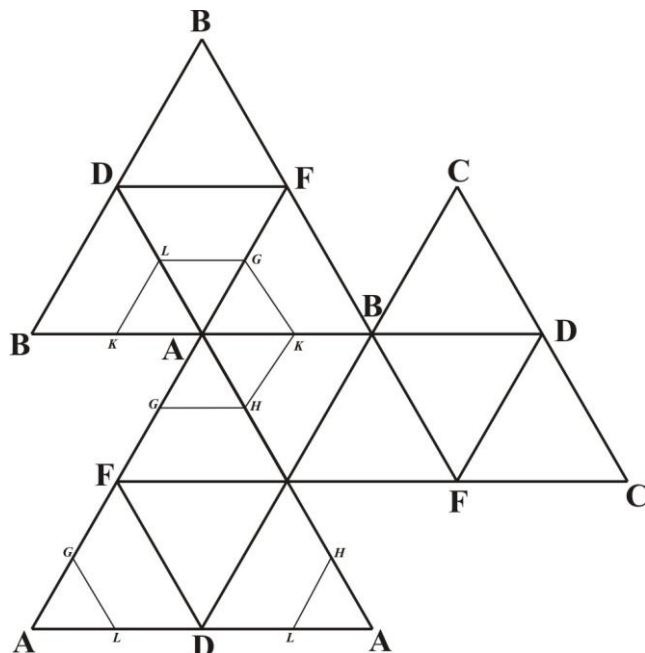


Рис. 30. Развертка граневых элементов пятикомпонентной системы

Диаграмма состава пятикомпонентной взаимной системы.

Диаграмма состава пятикомпонентной взаимной системы из восьми и девяти солей изображается по методу Радищева так, как это показано на рис. 31 и 32.

Диаграмма составов системы $A, B, C, D \parallel X, Y$ (рис. 31) включает 8 вершин (число солей), 16 ребер (двойных систем), 6 граней (тройных систем $3K \parallel 1A$) и 6 граней – систем класса $2K \parallel 2A$ (тройных взаимных систем). Четырехкомпонентные системы $A, B, C, D \parallel X$ и $A, B, C, D \parallel Y$; четырехкомпонентные взаимные системы $A, B, C \parallel X, Y$; $A, B, D \parallel X, Y$; $A, C, D \parallel X, Y$; $B, C, D \parallel X, Y$ – общее число 6.

Диаграмма составов системы $A, B, C \parallel X, Y, Z$ (рис. 32) включает 9 вершин (число солей), 18 ребер (двойные системы), 6 тройных систем ($A, B, C \parallel X$; $A, B, C \parallel Y$; $A, B, C \parallel Z$; $A \parallel X, Y, Z$; $B \parallel X, Y, Z$; $C \parallel X, Y, Z$), 9 тройных взаимных систем ($A, B \parallel X, Y$; $A, C \parallel X, Y$; $A, B \parallel X, Z$; $A, B \parallel Y, Z$; $B, C \parallel X, Y$; $B, C \parallel X, Z$; $A, C \parallel Y, Z$; $B, C \parallel Y, Z$; $A, C \parallel X, Z$); 6 четырехкомпонентных взаимных систем ($A, B \parallel X, Y, Z$; $A, C \parallel X, Y, Z$; $B, C \parallel X, Y, Z$; $A, B, C \parallel X, Y$; $A, B, C \parallel X, Z$; $A, B, C \parallel Y, Z$).

Диаграмма составов пятикомпонентной взаимной водной системы $A,B,C||X,Y-H_2O$ по Радищеву В.П. изображается так, как это представлено на рис. 33. Диаграмма включает 6 вершин, отвечающих числу солей, и 1 вершину внутри полиэдра – растворитель H_2O ; 15 ребер, из которых 9 принадлежат безводным и 6 – водным системам; 2 грани – $A,B,C||X$ и $A,B,C||Y$ – тройные безводные системы; 9 – тройные водные системы $A,B||X-H_2O$; $A,C||X-H_2O$; $B,C||X-H_2O$; $A,B||Y-H_2O$; $A,C||Y-H_2O$; $B,C||Y-H_2O$; $A||X,Y-H_2O$; $B||X,Y-H_2O$; $C||X,Y-H_2O$; 3 тройные взаимные безводные системы $A,B||X,Y$; $A,C||X,Y$; $B,C||X,Y$; 2 четырехкомпонентные водные системы $A,B,C||X-H_2O$; $A,B,C||Y-H_2O$ и 3 четырехкомпонентные взаимные водные системы $A,B||X,Y-H_2O$; $A,C||X,Y-H_2O$ и $B,C||X,Y-H_2O$.

См. также *Классификация систем*.

Диаграмма состояния. (1) Графическое изображение соотношений между параметрами состояния. (2) График температуры, давления и областей предельного содержания фаз в системе сплавов, существующих в условиях термодинамического равновесия.

См. также *Фазовую диаграмму*.

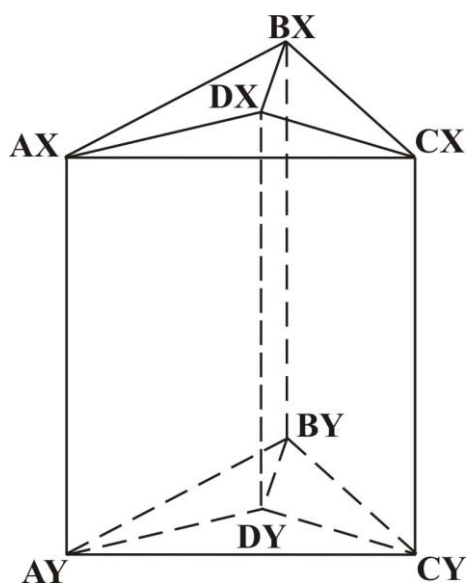


Рис. 31. Диаграмма составов пятикомпонентной взаимной системы $A,B,C,D||X,Y$ из 8 солей

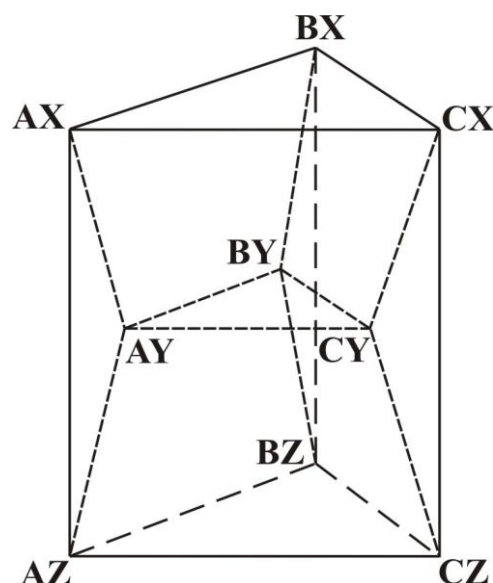


Рис. 32. Диаграмма составов пятикомпонентной взаимной системы $A,B,C||X,Y,Z$ из 9 солей

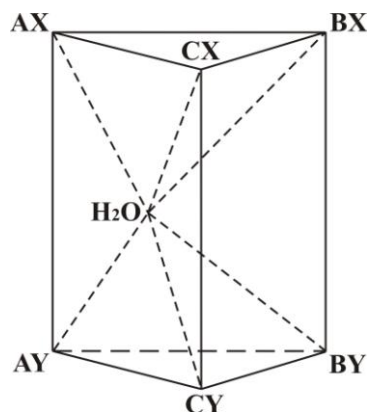


Рис. 33. Диаграмма составов пятикомпонентной водно-солевой взаимной системы по Радищеву

Диаграмма состояния однокомпонентной системы. Пространственная диаграмма в координатах P – T – $V(S)$ (P – давление, T – температура, V – объем, S – энтропия). В такой системе координат можно с помощью так называемой фигуративной точки (точки, представляющей в выбранной системе координат состояние и условия существования системы) проследить за изменением экстенсивного свойства системы – объема или энтропии – в зависимости от изменения внешних условий.

На фазовой диаграмме можно выделить поля существования фаз – поверхностей, образованных фигуративными точками, охватывающими все возможные сочетания параметров существования той или иной фазы. Сочетания подобных полей и образуют объемную диаграмму состояния однокомпонентной системы (рис. 34).

На P – T -диаграмме (зависимость температуры плавления T от внешнего давления P (рис. 35, а)) кривая ОМ отвечает сосуществованию твердой и жидкой фаз (сосуществуют твердое вещество S (solid) и жидкость L (liquid) – моновариантное равновесие $S \rightleftharpoons L$). Линия ОК – кривая испарения (сосуществуют жидкость L и газ G (gas) – моновариантное равновесие $L \rightleftharpoons G$). Линия NO – кривая возгонки при различных давлениях (сосуществуют твердое вещество S и газ G – моновариантное равновесие $S \rightleftharpoons G$). Поля трех фаз сходятся в одной точке О, отвечающей неинвариантному равновесию трех фаз $S \rightleftharpoons L+G$. Нонвариантное равновесие и в критической точке К, в которой исчезает различие между жидкостью и паром, т.е. в точке К в равновесии находятся лишь две фазы.

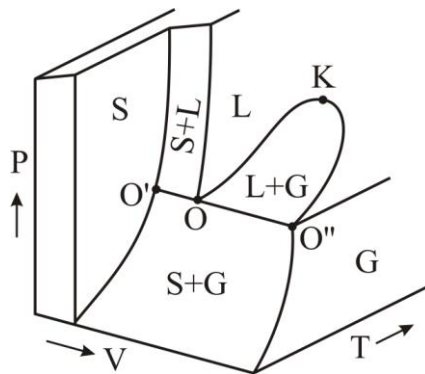


Рис. 34. Объемная P - T - V -диаграмма однокомпонентной системы

Процессы, протекающие в однокомпонентной системе для фигуративной точки a_0 (рис. 35, а). При $P = \text{const}$ и повышении T точка a_0 перемещается в точку a ($P = \text{const}$; $T = \text{const}$ – плавление твердой фазы), которая является проекцией всех фигуративных точек, лежащих на конноде $a'a''$ (рис. 35, б и в).

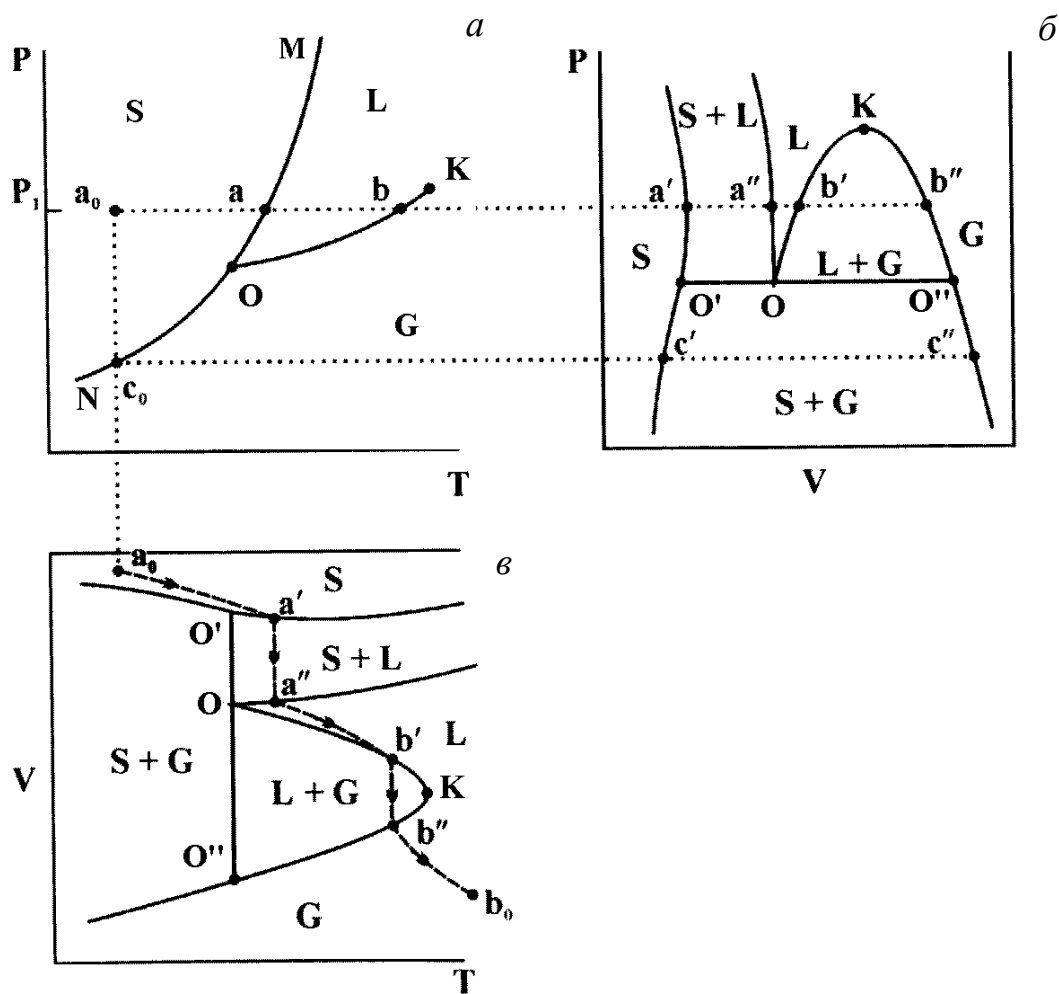


Рис. 35. Проекция фазовой диаграммы однокомпонентной системы:
а – (P - T); б – (P - V); в – (T - V) проекции

Далее при повышении температуры после завершения плавления система становится однофазной и фигуративная точка при повышении температуры ($P_1 = \text{const}$) перемещается по кривой $a'b'$ в поле существования жидкости L. По линии $b'b''$ протекает процесс испарения, заканчивающийся в точке b'' . Точка b на кривой нагревания ОК является проекцией всех точек конноды $b'b''$, и при дальнейшем нагреве фигуративная точка перемещается в поле жидкости в точку b_0 , т.е. кривая $b''b_0$ описывает зависимость изменения объема с ростом температуры.

Диаграммы состояния двухкомпонентных (двойных) систем. Двойные конденсированные системы классифицируются на диаграммы состояния без растворимости и с растворимостью в твердых фазах. Двойные диаграммы состояния классифицируют на диаграммы плавкости и растворимости, если приводятся данные только по ликвидусам систем. Когда приводится полный фазовый анализ, диаграммы состояния называют также фазовыми диаграммами. Чаще всего диаграммы конденсированных систем строят при $P = \text{const}$ и такие диаграммы называют T - x -диаграммами (T - x проекции P - T - x -диаграмм).

По Розебому фазовые диаграммы классифицируют на пять типов.

1. Первый тип с неограниченной растворимостью в жидком и твердом состояниях (с непрерывными рядами твердых растворов, рис. 36, а). Твердые растворы кристаллизуются в интервале температур (например, при охлаждении состава, отвечающего фигуративной точке М, кристаллизация в интервале температур от T_1 до T_2). Проведение коннод в двухфазной области $L + \alpha$ (ас) позволяет определить соотношение масс твердой и жидкой фаз в процессе кристаллизации по правилу рычага. При температуре T в точке b это соотношение определяется формулой: $\frac{m_s}{m_L} = \frac{ab}{bc}$. Ликвидусу отвечает кривая T_Aa1T_B , а солидусу T_A2bT_B .

2. Второй тип фазовых диаграмм по Розебому представлен на рис. 36, б. На кривых линий ликвидуса и солидуса существует максимум М, и сплав, отвечающий точке максимума, плавится при постоянной температуре.

3. Третий тип фазовых диаграмм по Розебому – *диаграммы с непрерывными рядами твердых растворов с минимумом в точке соприкосновения ликвидуса и солидуса* (рис. 36, в).

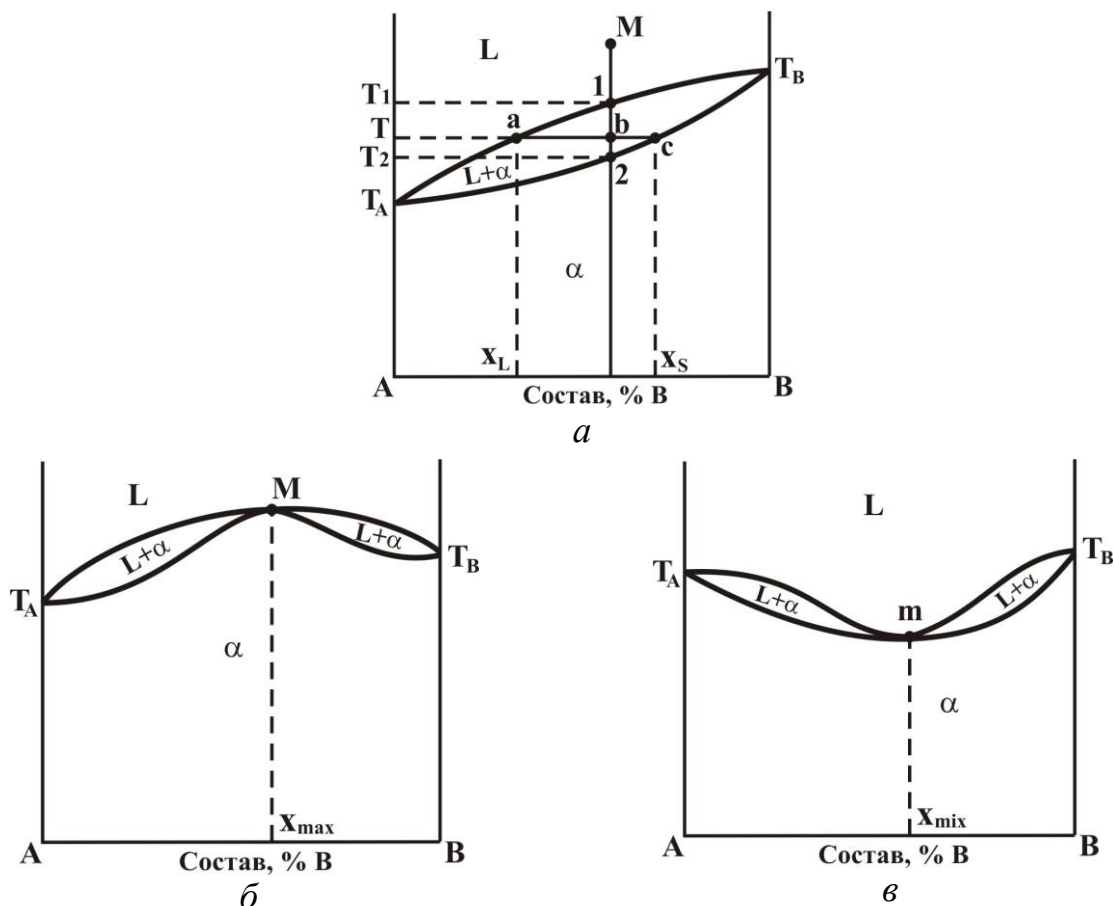


Рис. 36. T - x -диаграммы с непрерывными рядами твердых растворов:

а – без наличия максимума и минимума;

б – с максимумом в точке соприкосновения линий ликвидуса и солидуса;

в – с минимумом в точке соприкосновения ликвидуса и солидуса

Приведенные *три типа по Розебому фазовых диаграмм непрерывных рядов твердых растворов* подчиняются двум правилам Гиббса-Розебома:

а) твердый раствор более богат по сравнению с находящейся с ним в равновесии жидкой фазой тем компонентом, прибавление которого к жидкости (расплаву) повышает температуру ликвидуса;

б) в максимумах и минимумах кривых ликвидуса находящиеся в равновесии жидкая и твердая фазы имеют одинаковый состав.

4. Четвертый тип фазовых диаграмм по Розебому – *с перитектическим превращением ограниченных твердых растворов* – показан на рис. 37, а. В перитектике протекает следующая фазовая реакция

$L + \alpha \rightleftharpoons \beta$ (процесс протекает при температуре T_p без изменения фаз L , α и β – неинвариантный процесс). Точке p отвечает инконгруэнтный процесс. Ликвидусу отвечает ломаная кривая $T_A p T_B$; солидусу – ломаная кривая $T_A n m T_B$.

5. Пятый тип фазовых диаграмм по Розебому – *бинарная система эвтектического типа плавления ограниченных твердых растворов* (рис. 37, б). Прямая $o e q$ – коннода, связывающая составы трех фаз L , α и β (эвтектическая прямая). В эвтектике e протекает следующая фазовая реакция: $L \rightleftharpoons \alpha + \beta$. Ликвидусу отвечает ломаная кривая $T_A e T_B$; солидус представлен ломаной линией $T_A o e q T_B$. Кроме типа растворимости, приведенного на рис. 37, б, для ограниченных твердых растворов характерны и диаграммы эвтектического типа с ретроградным характером растворимости (рис. 37, в).

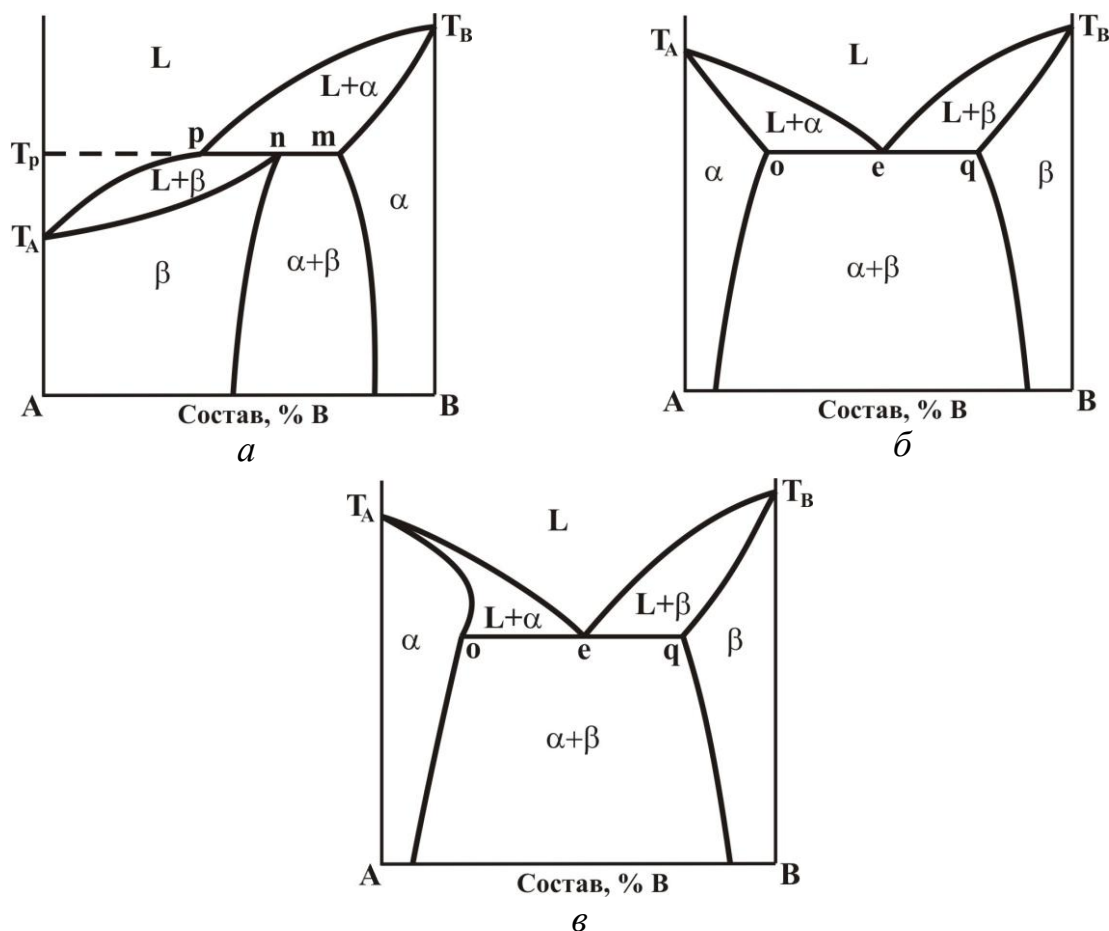


Рис. 37. Фазовые диаграммы бинарных систем:

- a* – с перитектическим превращением ограниченных твердых растворов;
- б* – с эвтектическим типом плавления ограниченных твердых растворов;
- в* – с эвтектическим типом плавления ограниченных твердых растворов с ретроградным характером растворимости

Существуют и *другие типы фазовых диаграмм двухкомпонентных систем*. Фазовые диаграммы двойных систем с соединениями конгруэнтного и инконгруэнтного плавления (дальтонидами фазы) представлены на рис. 38.

Существует еще множество фазовых диаграмм, на которых отсутствуют области гомогенности (взаимной растворимости) в твердых фазах (рис. 39).

Соединения конгруэнтного плавления D_1 , D_2 (рис. 38, а и б) и D_1 (рис. 39, а) диссоциируют в расплаве по реакции $A_mB_n \rightleftharpoons mA + nB$. Отсутствие диссоциации соединений в жидкой фазе (рис. 38, в; рис. 39, б) отражается на строении ликвидуса – в этом случае он образован двумя ветвями, пересекающимися под острым углом, и в этом случае максимум называется сингулярным, а дистектики – сингулярными точками.

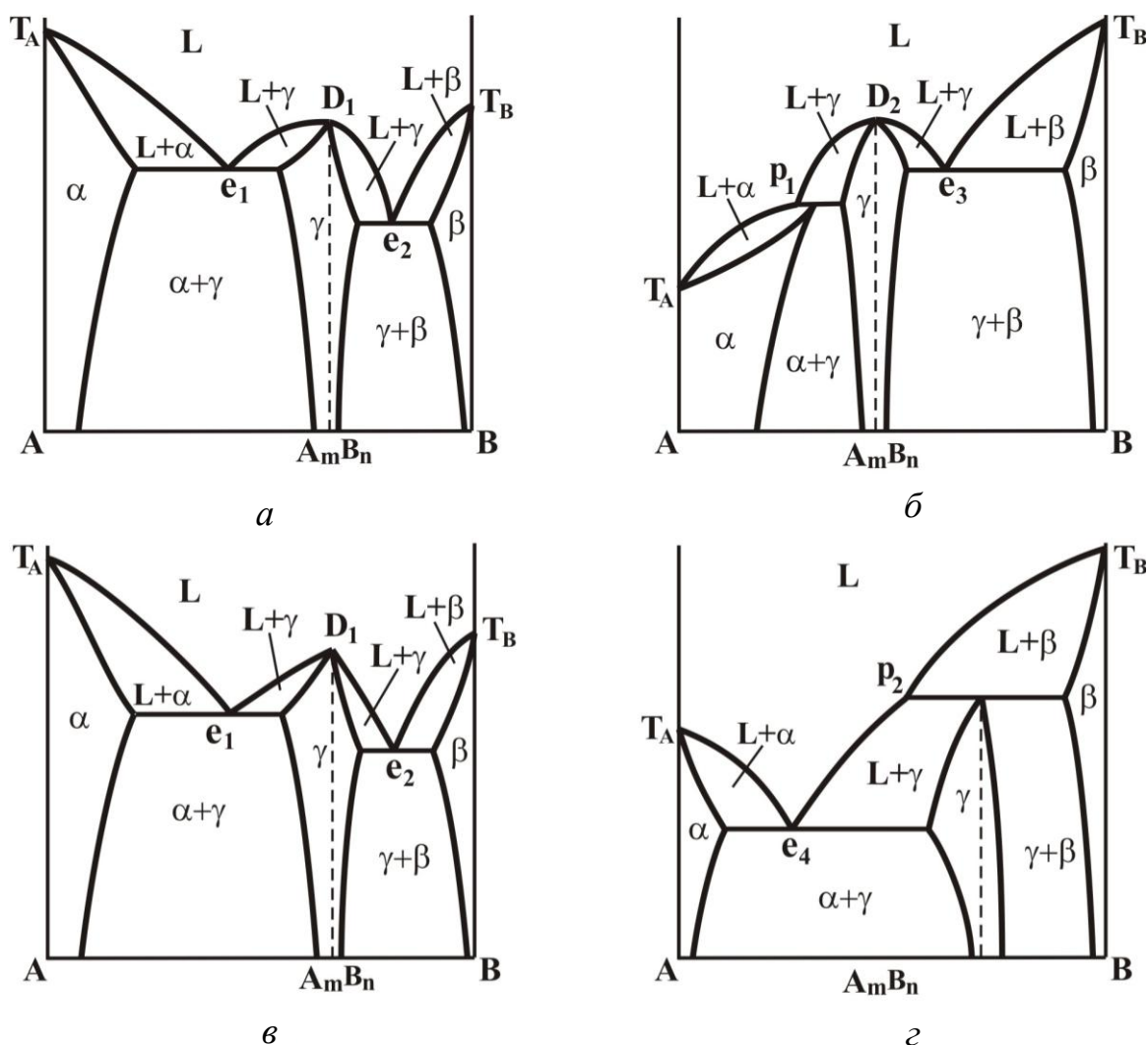


Рис. 38. Фазовые диаграммы с образованием соединений:
а, б, в – конгруэнтного плавления; г – инконгруэнтного плавления (дальтонида)

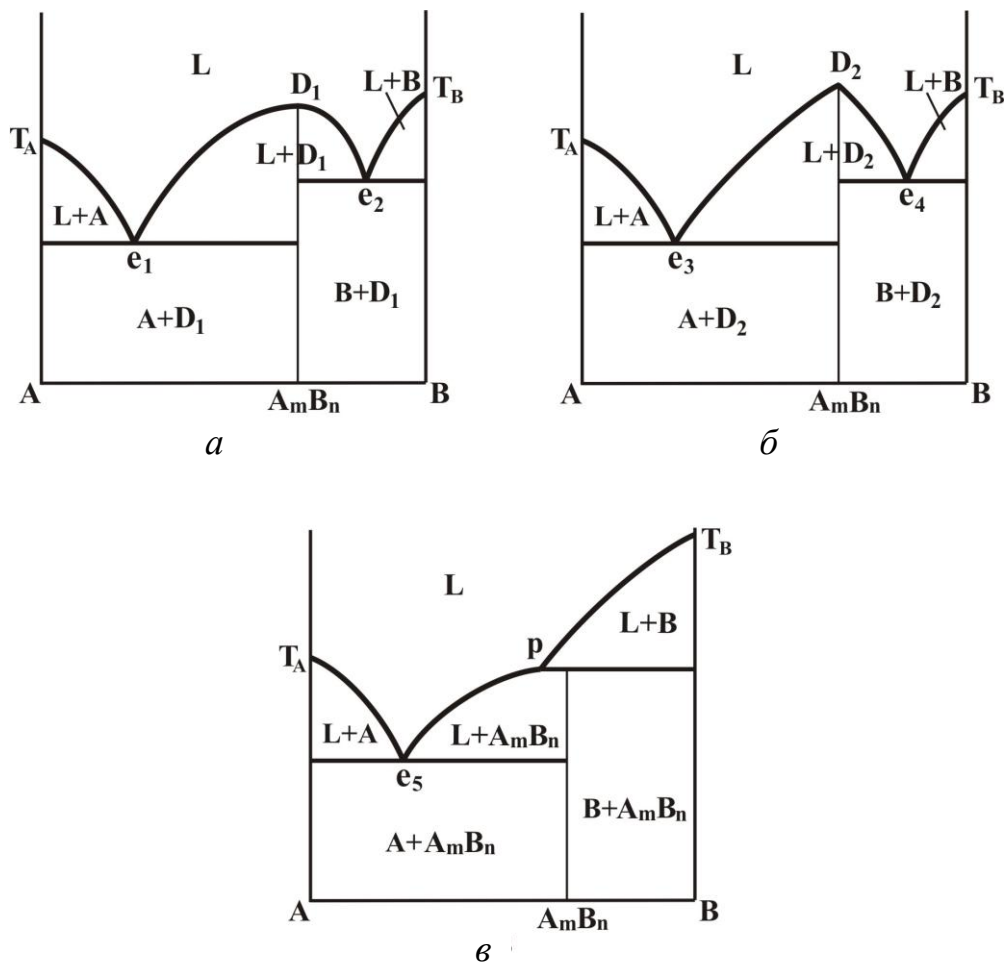


Рис. 39. Фазовые диаграммы двойных систем с соединениями:
a, *б* – конгруэнтного плавления без областей гомогенности;
в – инконгруэнтного плавления без областей гомогенности

Фазовые диаграммы с бертоллидными фазами представлены на рис. 40, 41.

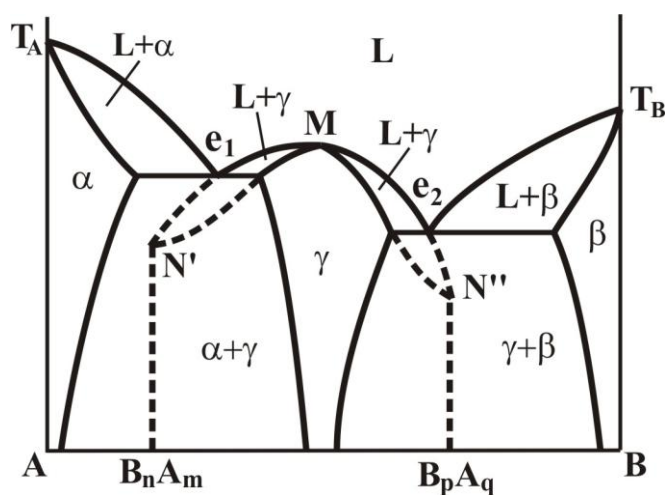


Рис. 40. Образование бертоллидной фазы с открытым максимумом (γ на основе гипотетических соединений B_nA_m и B_pA_q)

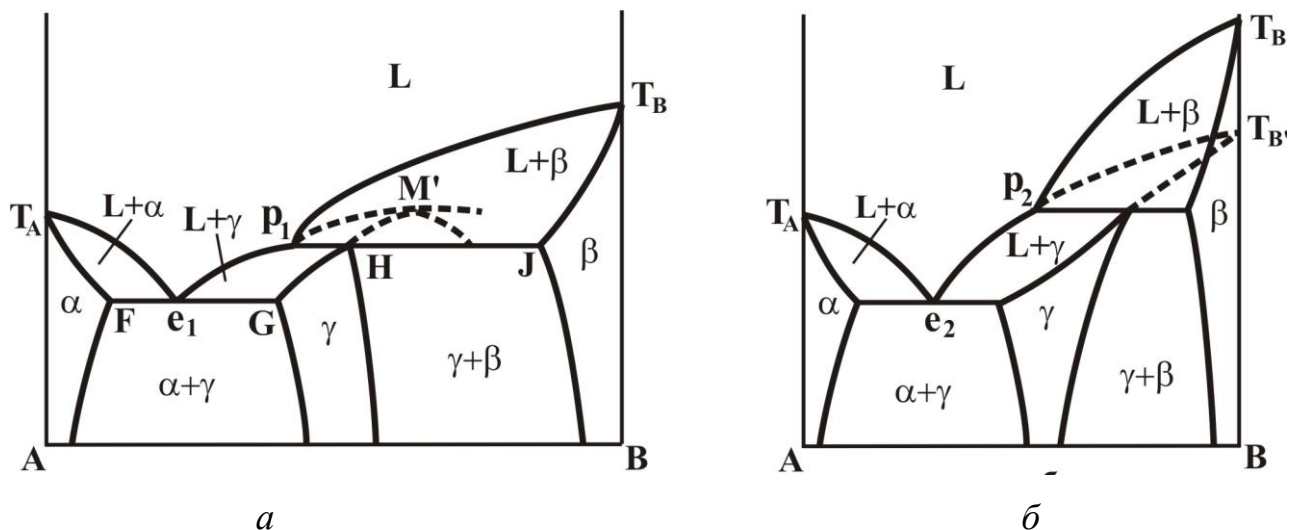


Рис. 41. Образование бертоллидной фазы со скрытым максимумом:

a – на основе мнимого соединения;

б – на основе полиморфизма у одного из компонентов

Фазовые диаграммы бинарных систем с ограниченной растворимостью в жидком состоянии. На рис. 42 представлены теоретический вариант системы (а) и реальная бинарная система вода–фенол (б) с ограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидком состоянии и верхней критической точкой К на бинодальной кривой. Левая ветвь характеризует изменение жидкой фазы L_1 , а правая ветвь – жидкой фазы L_2 . Составы жидких фаз сопряжены и находятся пересечением бинодальной кривой изотермой (коннодой). Так, при температуре T_1 при достижении фигуративной точки 1 при снижении температуры точки q на конноде mn:

$$\frac{m_{\text{жидкости } L_1}}{m_{\text{жидкости } L_2}} = \frac{qn}{mq} = \frac{q'n'}{m'q'}.$$

Выше критической точки К две жидкости смешиваются в любых соотношениях.

Кроме верхней существует на бинодальной кривой взаимной растворимости нижняя критическая точка (рис. 42, в). В этом случае с понижением температуры растворимость возрастает.

Существуют и две критические точки K_1 и K_2 (рис. 42, г), образующие замкнутую область сосуществования двух жидкостей.

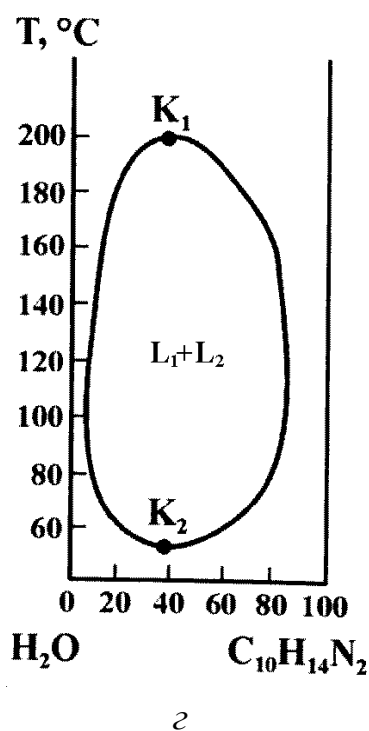
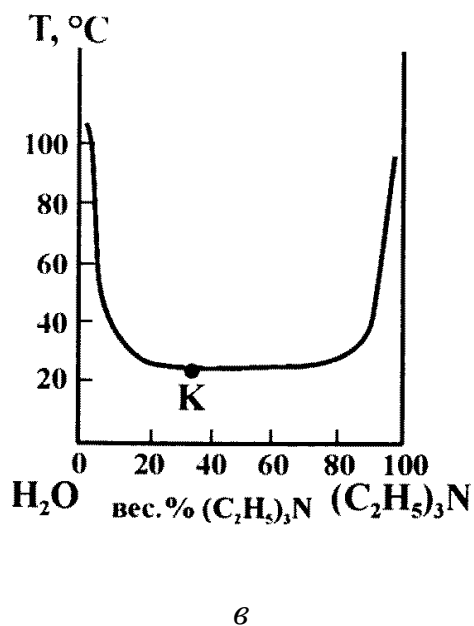
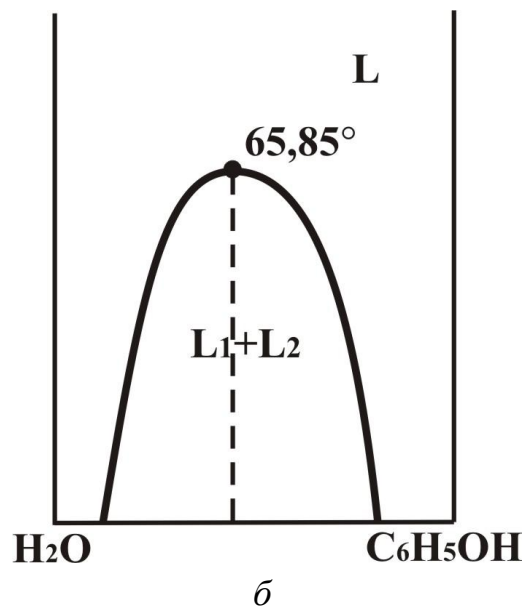
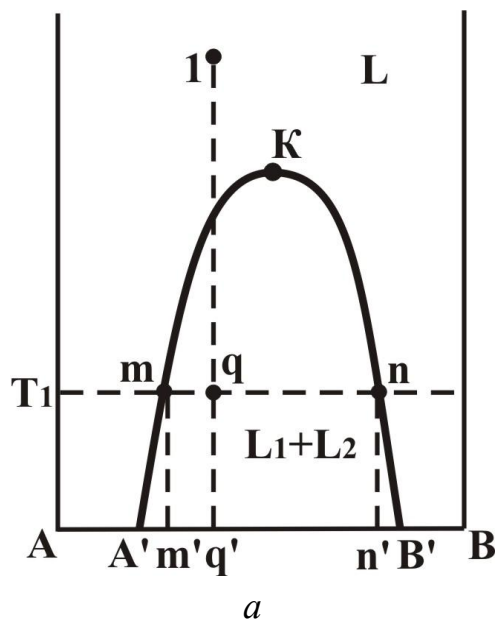


Рис. 42. Фазовые диаграммы с ограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидком состоянии:
a – теоретическая фазовая диаграмма с верхней критической точкой;
б – фазовая диаграмма системы вода-фенол;
в – фазовая диаграмма системы вода-триэтиламин;
г – фазовая диаграмма системы вода-никотин

Расслоение наблюдается в ряде систем при плавлении твердых веществ (рис. 43-45).

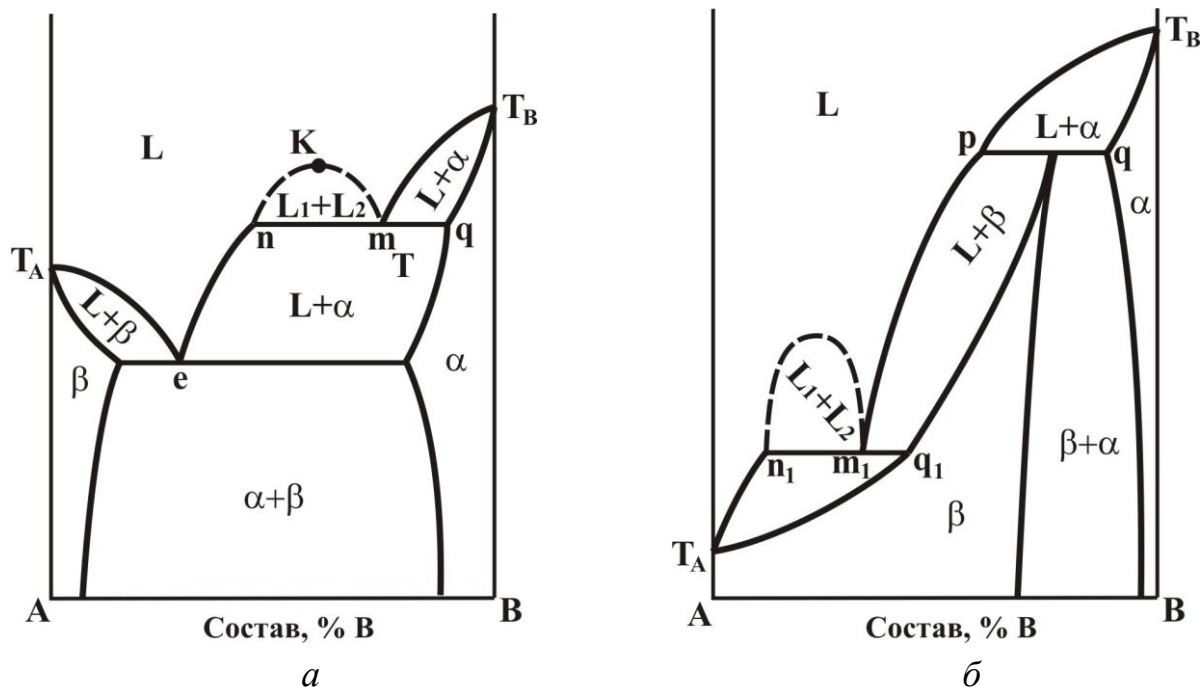


Рис. 43. Диаграммы состояния двойной системы с кристаллизацией твердого раствора типа V (а) и IV (б) Розебома и с расслоением в жидком состоянии:
 а – эвтектическая схема; б – перитектическая схема

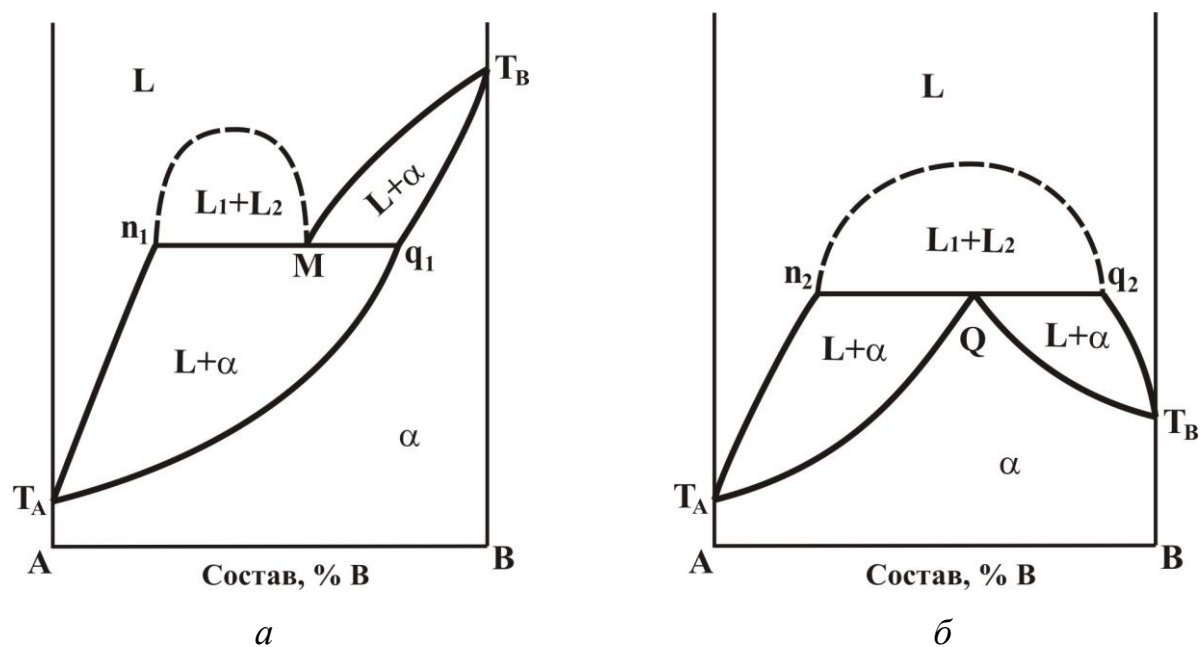


Рис. 44. Диаграммы состояния двойной системы с кристаллизацией твердых растворов типа I (а) и IV (б) Розебома и расслаиванием в жидком состоянии (синтектическая схема)

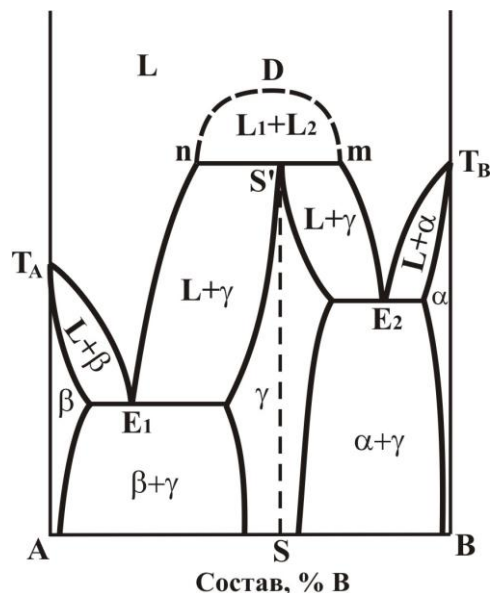


Рис. 45. Диаграммы состояния двойной системы с образованием химического соединения, твердых растворов и с распадом в жидком состоянии (синтектическая схема)

Теоретический вариант отсутствия растворимости в жидком и твердом состоянии и конкретный пример представлены на рис. 46.

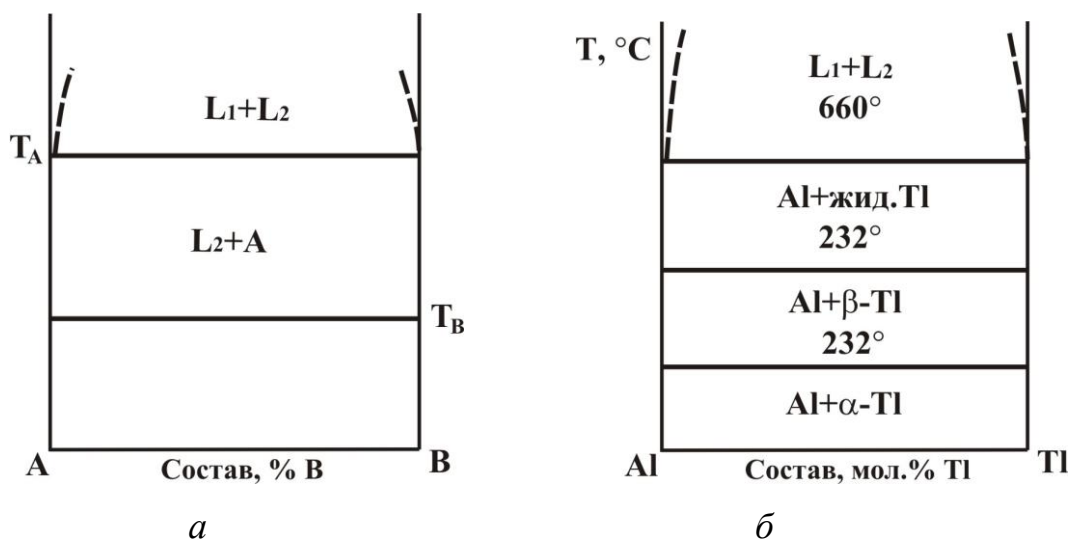


Рис. 46. Фазовые диаграммы с полным отсутствием растворимости в жидком и твердом состояниях:
 а – теоретический вариант; б – бинарная система Al–Tl

Диаграммы состояния трехкомпонентных систем. Обычно пользуются пространственными диаграммами (модель системы) или чаще всего проекциями пространственных диаграмм на плоскость треугольника составов (рис. 47).

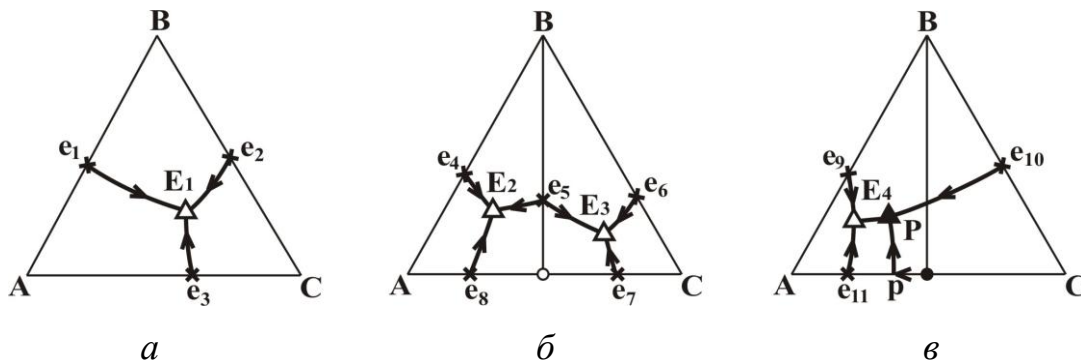


Рис. 47. Проекция фазового комплекса тройных систем на плоскости треугольников:

- а* – систем эвтектического типа с полной растворимостью в жидком и полной нерастворимостью в твердом состоянии;
б – система с соединением конгруэнтного плавления;
в – система с соединением инконгруэнтного плавления

Проекция фазового комплекса системы с ограниченной растворимостью каждого компонента в твердом состоянии представлена на рис. 48 (указана и эвтектическая плоскость). В эвтектике E следующее фазовое равновесие: $Ж \rightleftharpoons \alpha + \beta + \gamma$.

Проекция фазового комплекса тройной системы на плоскость треугольника ABC с ограниченной растворимостью в двух двойных системах перитектического типа и с неограниченной растворимостью (\sim) в третьей (AC) приведена на рис. 49, а. Ликвидус представлен двумя полями кристаллизации.

Аналогично на рис. 49, б приведена проекция фазового комплекса тройной системы с двумя эвтектическими системами без растворимости в твердом состоянии (AB и BC) и с неограниченной растворимостью в третьей (AC).

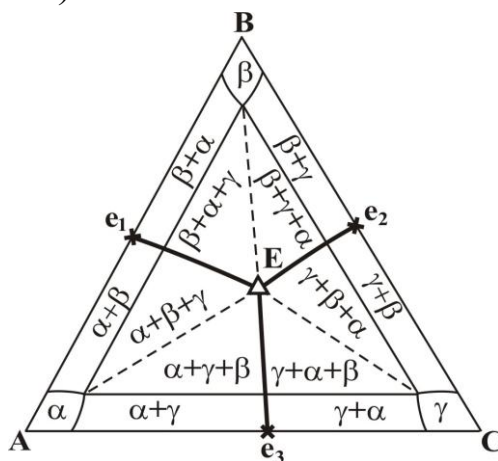


Рис. 48. Проекция фазового комплекса на плоскость треугольника ABC и фазовый состав затвердевших сплавов



Рис. 49. Проекция на плоскость треугольника ABC фазового комплекса:
a – АВ и ВС – перитектические системы; *б* – АВ и ВС – эвтектические системы

На рис. 50 приведены фазовые комплексы систем в проекции на плоскость треугольников составов с наличием на одной бинарной стороне АС соединений конгруэнтного и инконгруэнтного плавления (АС).

При наличии соединений конгруэнтного и инконгруэнтного плавления на одной бинарной стороне треугольник состава разбивается на два симплекса, в каждом из которых продуктами кристаллизации являются три фазы. В случае соединения конгруэнтного плавления эвтектики в обоих симплексах, в случае соединения инконгруэнтного плавления эвтектика и перитектика расположены в одном симплексе.

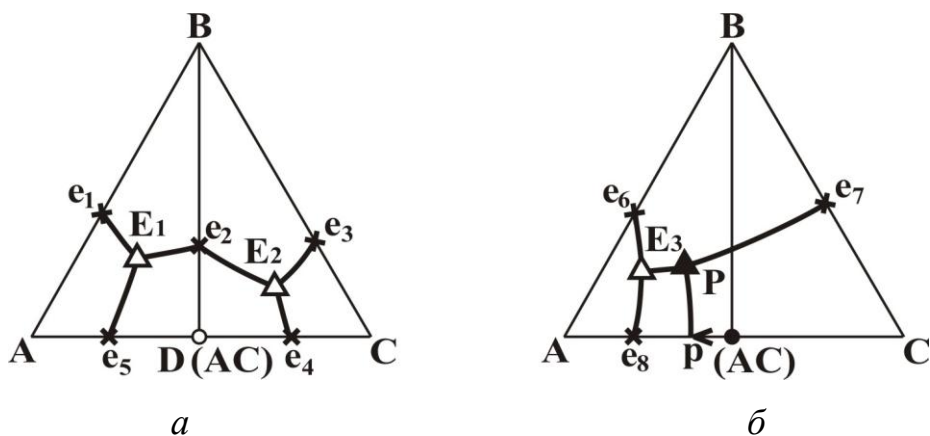


Рис. 50. Проекции фазовых комплексов тройных систем с соединением на двойных сторонах на плоскость треугольников:
a – конгруэнтного плавления; *б* – инконгруэнтного плавления

Известен ряд фазовых диаграмм, в которых наблюдается переход конгруэнтного процесса в инконгруэнтный и наоборот (рис. 51).

Существуют и фазовые диаграммы с точками «выклинивания» R , когда при наличии двойного (двойных) соединений на одной из бинарных сторон процесс кристаллизации завершается в тройной эвтектике. Такие точки называются еще проходными (рис. 52).

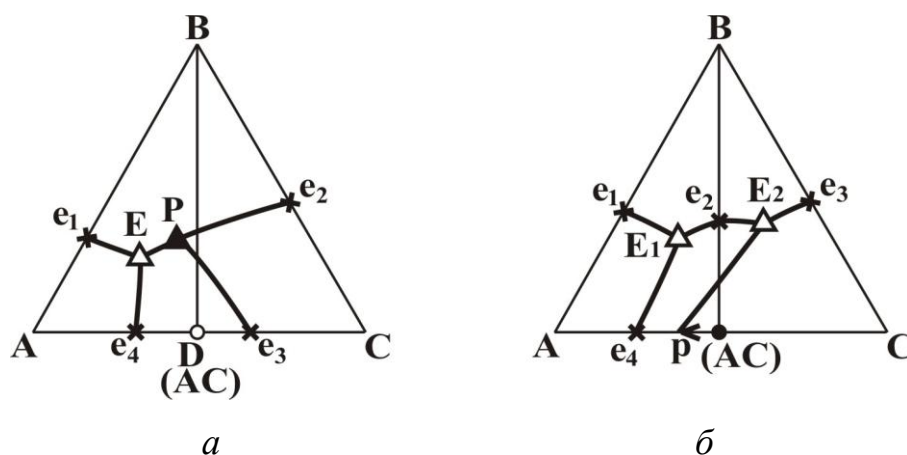


Рис. 51. Проекция фазовых комплексов тройных систем на плоскость треугольников составов с переходом конгруэнтного процесса плавления в инконгруэнтный (а) и наоборот (б)

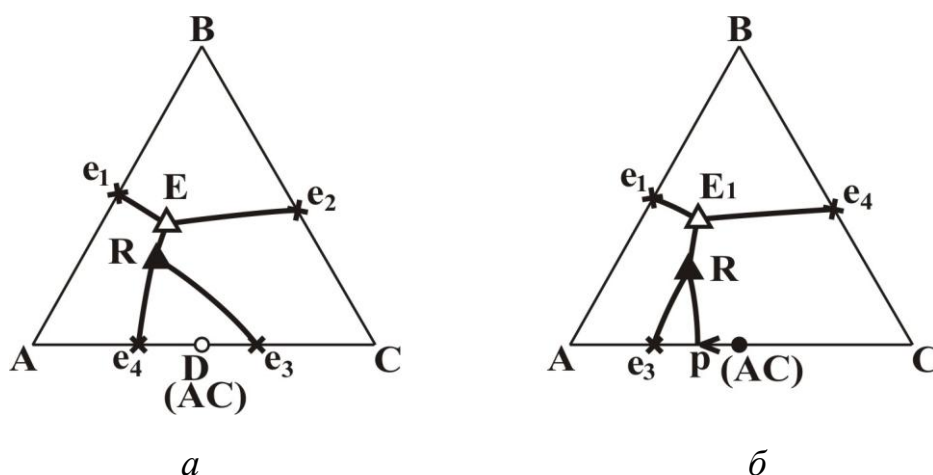


Рис. 52. Проекция фазовых комплексов тройных систем с точками «выклинивания» R соединения конгруэнтного (а) и инконгруэнтного (б) плавления

При наличии трех (иногда и двух) соединений конгруэнтного плавления возможно образование тройного соединения: при этом каждый симплекс является носителем точки невариантного равновесия (рис. 53). Шесть секущих разбивают треугольник составов на шесть фазовых треугольников. Каждая секущая носит квазибинарный характер (эвтектики $e_8 \dots e_{12}$).

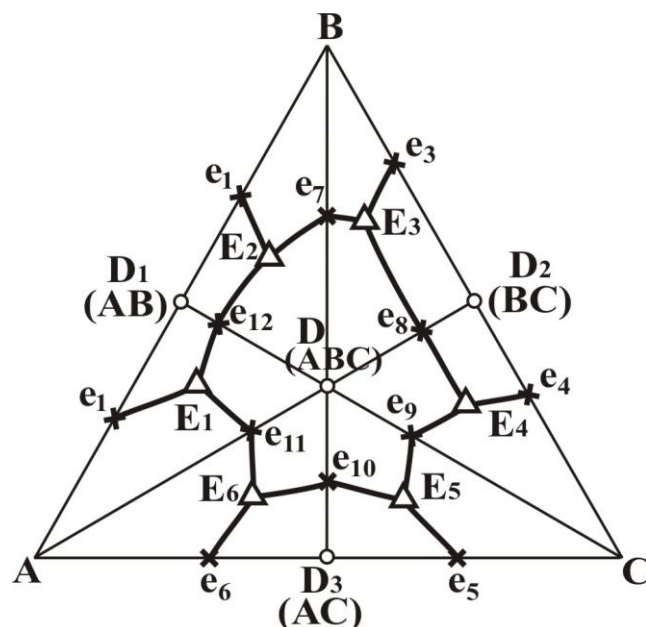


Рис. 53. Проекция фазового комплекса системы с тройным соединением и тремя двойными соединениями на плоскость треугольника ABC

Фазовые диаграммы с однотипными (изоморфными) соединениями на двух сторонах и непрерывным рядом твердых растворов на двойной стороне приведены на рис. 54.

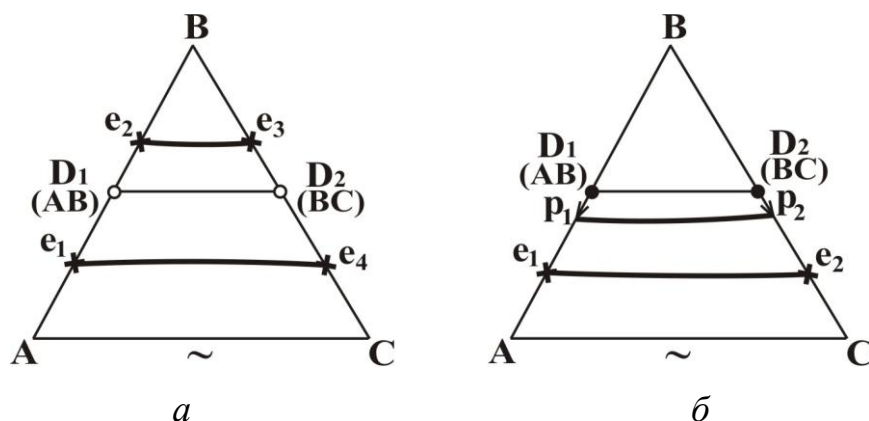


Рис. 54. Проекции фазового комплекса систем с соединениями и непрерывным рядом твердых растворов на одной бинарной стороне:
а – конгруэнтного плавления; б – инконгруэнтного плавления

Диаграммы состояния трехкомпонентных взаимных систем.

Некоторые варианты тройных взаимных систем представлены на рис. 55. *Классификации тройных взаимных систем*: классификация, предложенная Бергманом А.Г., в основе которой лежат расчеты энтальпий реакций обмена для стандартных условий, и Диогенова Г.Г., основанная на строении формы ликвидуса систем.

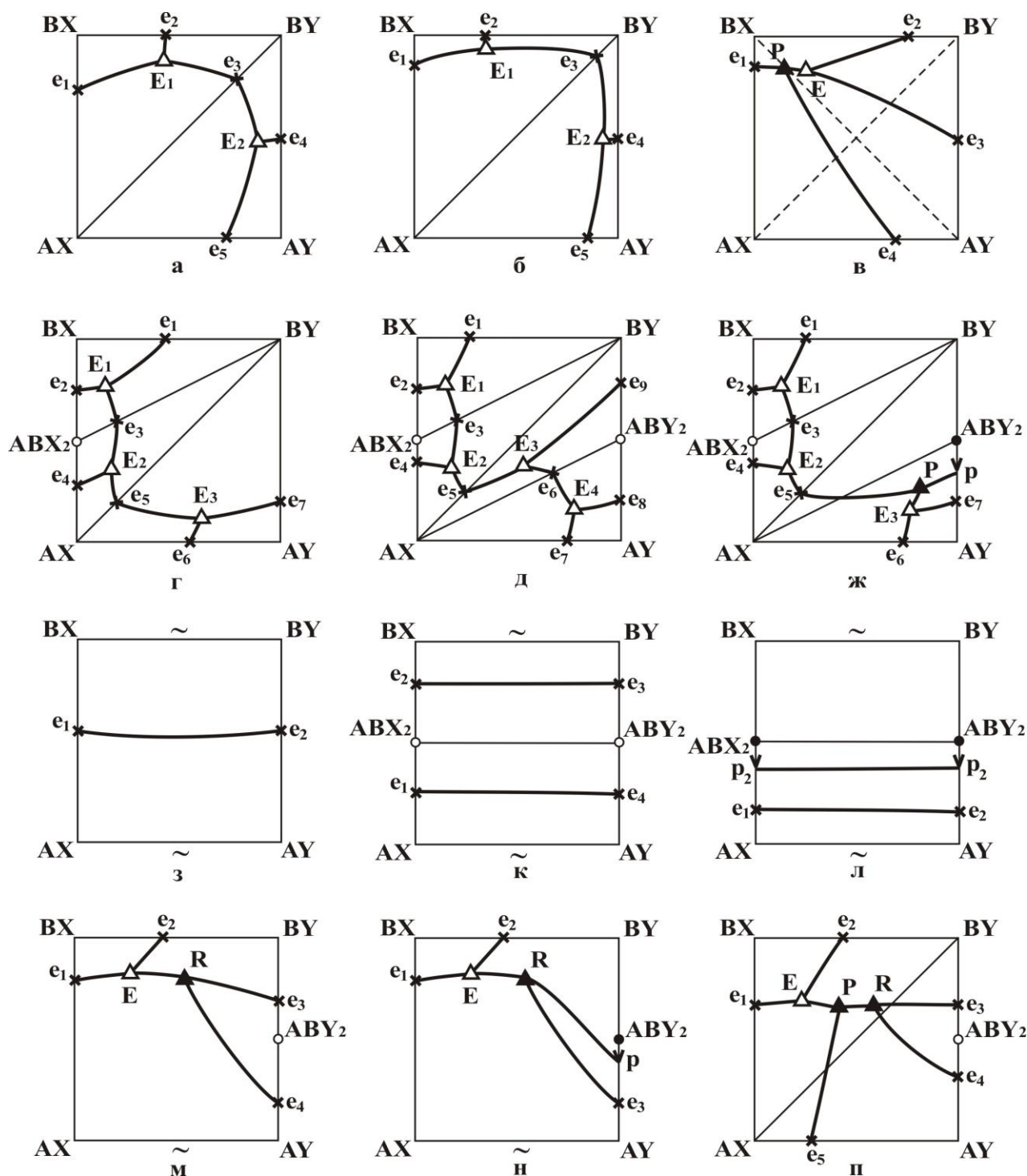


Рис. 55. Проекция на квадраты составов фазовых комплексов систем:
 а – необратимо-взаимных; б – сингулярных необратимо-взаимных;
 в – обратимо-взаимных; г, д, ж – с наличием одного и двух соединений
 на боковых сторонах; з, к, л – с образованием непрерывных рядов твердых растворов
 между компонентами и соединениями; м, н, п – с точками выклинивания

Первая классификация была предложена Бергманом А.Г. в 1929 году. На основании значительного экспериментального материала была установлена зависимость между величиной «условно вычисленного термического эффекта реакции обмена», сингулярностью систем

и взаимной растворимостью компонентов стабильной пары. Показано, что с ростом энтальпии реакции обмена взаимная растворимость компонентов стабильной пары уменьшается. В зависимости от энтальпии реакции обмена все тройные взаимные системы разделим на три класса: 1. обратимо-взаимные системы; 2. необратимо-взаимные (с резким сдвигом равновесия в сторону стабильной пары солей); 3. сингулярные взаимные системы.

Дальнейшее подразделение классов на подклассы производится для всех трёх классов на основании: а) вида бинарных боковых систем; б) наличия или отсутствия непрерывных рядов твёрдых растворов; в) образования бинарных или тройных соединений; г) явления расслоения как на боковых бинарных системах, так и внутри взаимной системы.

По типу строения диаграмм плавкости тройные взаимные системы Бергман А.Г. разделил на следующие типы:

1. Диагональные тройные взаимные системы, в которых протекает обменная реакция $AX + BY \rightleftharpoons AY + BX$, триангуляция (разбиение) производится одной из диагоналей квадрата (она в свою очередь может быть двух типов: а) может иметь бинарный характер, и в этом случае образуются необратимо-взаимные системы; б) может не иметь характера двойной системы – обратимо-взаимные системы), комплексообразование отсутствует или не оказывает особого влияния на характер диаграммы плавкости.

2. Адиагональные тройные взаимные системы, разбиение на симплексы которых осуществляется двумя адиагоналями. Такое возможно, если на одной из боковых сторон системы образуется соединение, которое с одной или обеими солями противоположной стороны образует квазибинарные сечения, имеющие характер двойной системы.

3. Тройные взаимные системы смешанного типа, триангуляция которых осуществляется по диагональному и адиагональному сечениям.

Эта классификация характеризует одну сторону процесса – количественную.

Диогенов Г.Г. положил в основу классификации геометрическую картину ликвидуса взаимных систем и выделил следующие типы: 1. взаимные системы, в которых образуются только твёрдые растворы и совершенно отсутствуют чистые компоненты и двойные соединения; 2. взаимные системы с преобладанием реакций обмена, есть стабильная диагональ, выделяются чистые компоненты и могут присутствовать двойные соединения, играющие второстепенную роль; 3. взаимные системы, в которых присутствует стабильная диагональ и адиагонали (системы смешанного типа); 4. взаимные системы, в которых комплексообразование доминирует над процессом обмена, и поэтому имеются адиагонали и нет стабильной диагонали; 5. взаимные системы, в которых наряду с двойными соединениями образуются внутренние соединения.

Классификация Диагенова Г.Г. кроме количественной стороны процесса учитывает характер взаимодействия внутри тройных взаимных систем.

Диаграмма фазовых превращений (Фазовая диаграмма). Физико-химическая диаграмма состав-состояние-свойство при условии, что в качестве параметров свойства принимаются параметры, соответствующие началу и концу фазовых превращений.

Примеры. 1. Изобарные сечения диаграммы фазовых превращений для конденсированной системы, которые являются обычными диаграммами фазовых превращений состав-свойство, где в качестве параметра свойства берутся температуры начала и конца фазовых превращений. 2. Обычные диаграммы фазовых превращений однокомпонентных систем, которые являются диаграммами «состояние-свойство» и в которых параметром состояния является давление, а параметром свойства – температура, или наоборот.

Дисперсионная среда. Сплошная фаза *дисперсной системы*, в которой более или менее равномерно распределена одна или более фаз в виде мелких частиц – кристалликов, капель, пузырьков.

См. также *Гетерогенная система, Дисперсная фаза, Дисперсность, Критическое состояние*.

Дисперсная фаза. Фаза, более или менее равномерно распределённая в виде мелких частиц (кристалликов, капель, пузырьков) в *дисперсионной среде* (сплошной фазе).

См. также *Гетерогенная система, Дисперсность, Дисперсные системы, Критическое состояние*.

Дисперсность. Характеристика размеров твёрдых частиц и капель жидкости в системе. Если размер частиц соответствует интервалу 1 нм – 10 мкм, то они называются *дисперсными частицами*, а системы называются *дисперсными системами*. Классификация дисперсных частиц по размерам осуществляется аналогично классификации дисперсных систем. Классификация по форме основана на соотношении длины (l), ширины (h) и толщины (δ) частиц. Если все три размера приблизительно одинаковы и находятся в интервале 1 нм – 10 мкм, то частицы называются трёхмерными или объёмными (твёрдые частицы, капли, пузырьки; например, почва, аэрозольные частицы, мука, цемент, молоко, майонез, растворимый кофе). Двухмерные частицы (нити, волокна, капилляры) характеризуют двумя размерами сечения, которые определяют в двух взаимно перпендикулярных направлениях ($h \times \delta$), третий размер – длина l – не является определяющим. Одномерные частицы (мембраны, плёнки) характеризуют толщиной δ , два других $l \times h$ характеризуют размеры тела.

См. также *Гетерогенная система, Гетерофазная система, Дисперсионная среда, Дисперсная фаза, Критическое состояние*.

Дисперсные системы. *Гетерогенные системы* из двух или более фаз с развитой поверхностью раздела между ними. Сплошная фаза называется *дисперсионной средой*. В объёме дисперсионной среды равномерно распределена *дисперсная фаза* – твёрдые частицы (Т), капли другой жидкости (Ж) или пузырьки газа (Г) с размерами от 1

нм до 100 мкм. Возможны сочетания, например Г + Ж. По размеру частиц дисперсной фазы дисперсные системы подразделяются на ультрадисперсные с размерами частиц 1 – 10 нм (современные названия – наносистемы и наночастицы), высокодисперсные (размер частиц 10 нм – 0,1 мкм), среднедисперсные (размер частиц 0,1 мкм – 10 мкм), грубодисперсные (размер частиц 10 – 100 мкм). Естественно, классификация дисперсных систем по размеру частиц дисперсной фазы достаточно условная. По фракционному составу подразделяются на монодисперсные и полидисперсные; в последнем случае следует говорить о распределении частиц по радиусу.

Системы с газовой дисперсионной средой подразделяются на аэрозоли – туманы (Ж/Г, диспергированное топливо в двигателе внутреннего сгорания, бытовые и косметические средства в диспергированном состоянии, туманы в природе), дымы (Т/Г, размер частиц 0,1 – 5 мкм), пыли (Т/Г, размер частиц 1 – 10 мкм) и аэрогели.

Системы с жидкой дисперсионной средой – золи (Т/Ж, коллоидные растворы, в т.ч. буровые растворы); суспензии (в т.ч. так называемые цементные растворы), гели (Т/Ж, акватории Земли, краски, пасты, студни, соусы, желе, золи металлов); эмульсии (Ж/Ж, молоко, майонез, сметана, соусы, лаки, латексы); пены (Г/Ж, пены ПАВ, растворы летучих веществ в стадии дегазации).

Системы с твёрдой дисперсионной средой – твёрдые золи (Т/Т, рубиновые стёкла, опал), а также сплавы металлов, драгоценные камни, минералы; с жидкой дисперсной фазой (Ж/Т, растительный и животный мир, твёрдые эмульсии, пористые тела); с газовой дисперсной фазой (Г/Т, древесина, твёрдые пены, пеноматериалы).

Дисперсные системы исключительно важны и разнообразны; по существу взаимодействия структурных элементов дисперсные системы подразделяются на лиофильные и лиофобные.

Леофильные дисперсные системы образуются вблизи критического состояния. Критическое состояние является предельным для двухфазной системы, при переходе через него межфазовое поверхностное натяжение становится равным нулю и система превращается в

однофазную. В описываемом контексте представляют интерес гетерогенные системы вблизи критического состояния, когда межфазовое поверхностное натяжение достаточно мало, гетерофазность сохраняется и энергия Гиббса отрицательна, т.е. $\Delta G < 0$:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \rightarrow \Delta H < T\Delta S$$

В таких случаях дисперсная система может приобретать лиофильные (гидрофильные) свойства и возникает возможность самопроизвольного (или вынужденного, как, например, в миксере) диспергирования. Другими словами, к лиофильным системам относятся термодинамически устойчивые дисперсные системы, способные образовываться самопроизвольно путём диспергации монолитных тел. Термодинамическая устойчивость означает динамическое равновесие процессов агрегатирования и диспергирования дисперсных частиц.

В лиофобных (гидрофобных) дисперсных системах наблюдается избыток поверхностной энергии, энергия Гиббса положительна, т.е. $\Delta G > 0$, условие термодинамической устойчивости $\Delta H < T\Delta S$ не выполняется. В таких системах наблюдаются значительные межмолекулярные взаимодействия между дисперсионной средой и дисперсной фазой. Термодинамическая неустойчивость означает отсутствие динамического равновесия процессов агрегатирования и диспергирования дисперсных частиц, избыток поверхностной энергии приводит систему в более выгодное энергетическое состояние, происходит частичная или полная коагуляция.

Очевидно, что дисперсные системы распространены исключительно широко. Почвенный слой, горные породы, недра, атмосфера, гидросфера, ткани растений, организмов насекомых, птиц, рыб, млекопитающих и других живых существ (практически вся природа) совмещают в себе разнообразные дисперсные системы. К дисперсным системам относятся также строительные материалы, краски, пищевые продукты и т.д.

См. также *Гетерофазная система, Гомогенная система, Гомофазная система, Дисперсность*.

Дистектическая точка. Точка максимума на ликвидусе диаграммы или фигуры, соответствующая значению температуры и состава, при которых жидкая фаза находится при данном давлении в равновесии с кристаллами химического соединения того же состава.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Метод, позволяющий регистрировать энергию, необходимую для выравнивания температур исследуемого вещества и эталона в зависимости от времени или температуры. Исследуемый образец и эталон помещаются в идентичные температурные условия в среду, нагреваемую или охлаждаемую с регулируемой скоростью.

Запись представляет собой кривую ДСК, где по оси ординат откладывается количество тепла в единицу времени, а по оси абсцисс – время τ или температура T .

Дифференциальный термический анализ (ДТА). Метод, основанный на сравнении термических свойств образца исследуемого вещества и термически инертного вещества, принятого в качестве эталона. Регистрируемым параметром служит разность их температур, измеряемая при нагревании или охлаждении образца с постоянной скоростью, которая может быть представлена в виде функции температуры образца, эталона или нагревателя. Изменения температуры образца вызываются физическими переходами или химическими реакциями, связанными с изменением энтальпии. К ним относятся: фазовые переходы; плавление; перестройка кристаллической структуры; кипение, возгонка и испарение; реакции дегидратации, диссоциации и разложения; окисления и восстановления; разрушение кристаллической решетки и др. Эти превращения сопровождаются поглощением или выделением тепла. В общем случае фазовые переходы, дегидратация, восстановление и некоторые реакции разложения сопровождаются эндотермическими эффектами, а кристаллизация, окисление и отдельные процессы разложения – экзотермическими эффектами.

Запись представляет собой *кривую ДТА* (рис. 56). Разность температур ΔT следует откладывать по оси ординат снизу вверх (для эндотермических реакций – сверху вниз), а время t или температуру T – по оси абсцисс слева направо. Эндотермические и экзотермические пики обусловлены фазовыми переходами (плавление, кипение, полиморфные превращения), дегидратацией, диссоциацией, изомеризацией, реакциями окисления и восстановления и др.

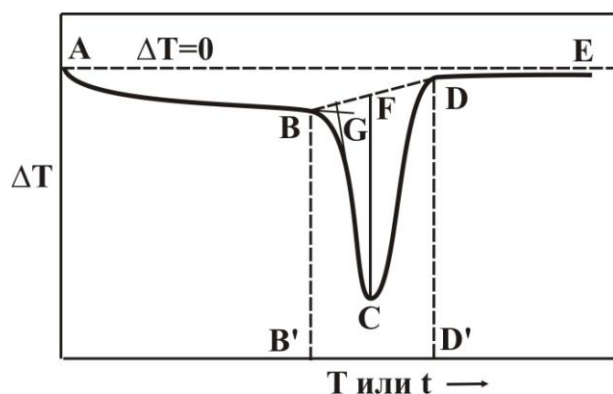


Рис. 56. Схематическая кривая ДТА

Пик – это часть кривой ДТА, которая сначала отклоняется от базовой линии, а затем возвращается к ней (на рис. 56 кривая BCD). Все приведенные ниже определения относятся к одному пику, показанному на рис. 56.

Базовая линия соответствует тем участкам кривой ДТА (AB и DE), для которых $\Delta T = 0$.

Площадь пика (BCDB) – это площадь, ограниченная пиком кривой ДТА и интерполированной базовой линией.

Ширина пика (B'D') – временной или температурный интервал между точками начала отклонения кривой ДТА от базовой линии и возврата к ней.

Высота пика (CF) – расстояние по перпендикуляру к оси абсцисс между интерполированной базовой линией и вершиной пика (точка C).

Экстраполированная точка начала процесса (G) – точка пересечения касательной, проведенной в точке наибольшего наклона восходящей ветви пика (BC), с экстраполированной базовой линией (BG).

Эндотермический пик, или эндотерма – пик, образующийся в том случае, когда температура образца падает ниже температуры эталона (т.е. ΔT – отрицательная величина).

Экзотермический пик, или экзотерма – пик, образующийся в том случае, когда температура образца становится выше температуры эталона (т.е. ΔT – положительная величина).

Методы ДТА и ДСК применяются для изучения как неорганических веществ (рис. 57), так и органических соединений (рис. 58). Температуры кипения и плавления ряда органических соединений, найденные методом ДТА, указаны в табл. 2.

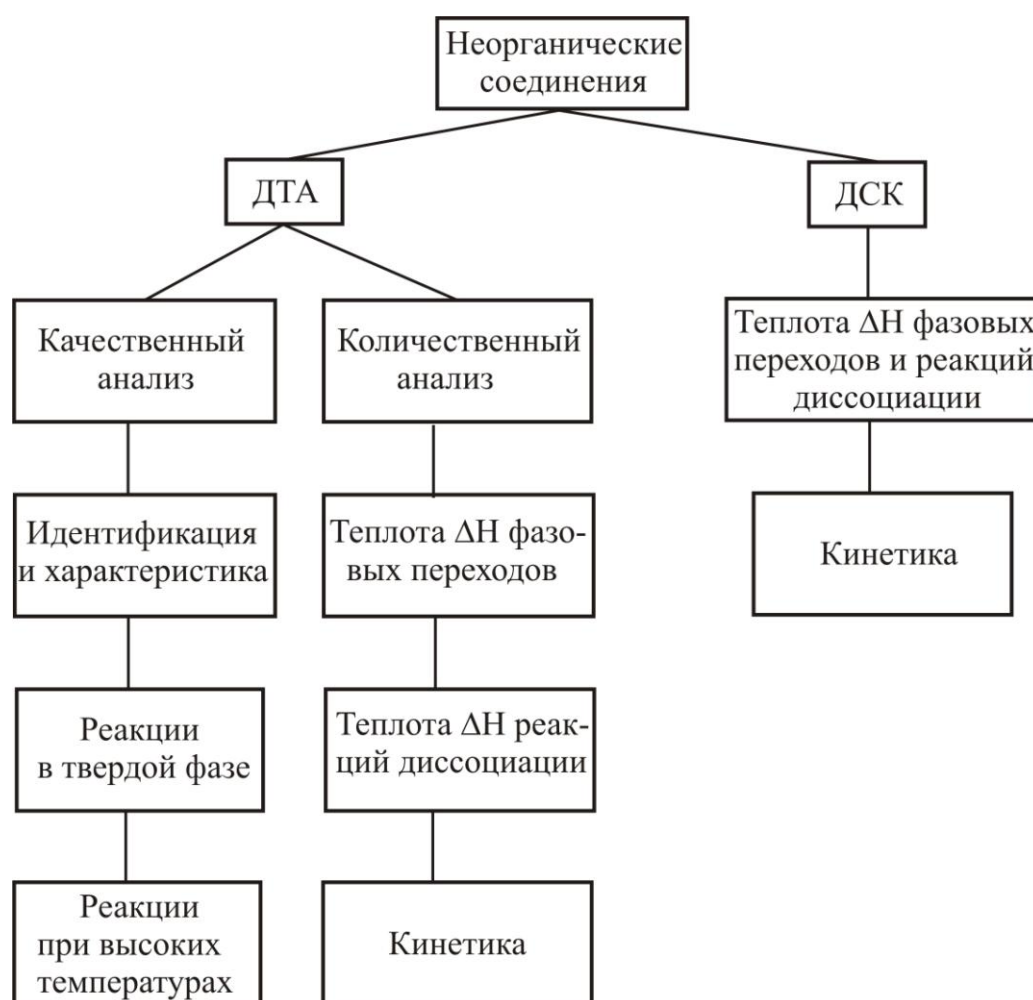


Рис. 57. Применение методов ДТА и ДСК для изучения неорганических соединений

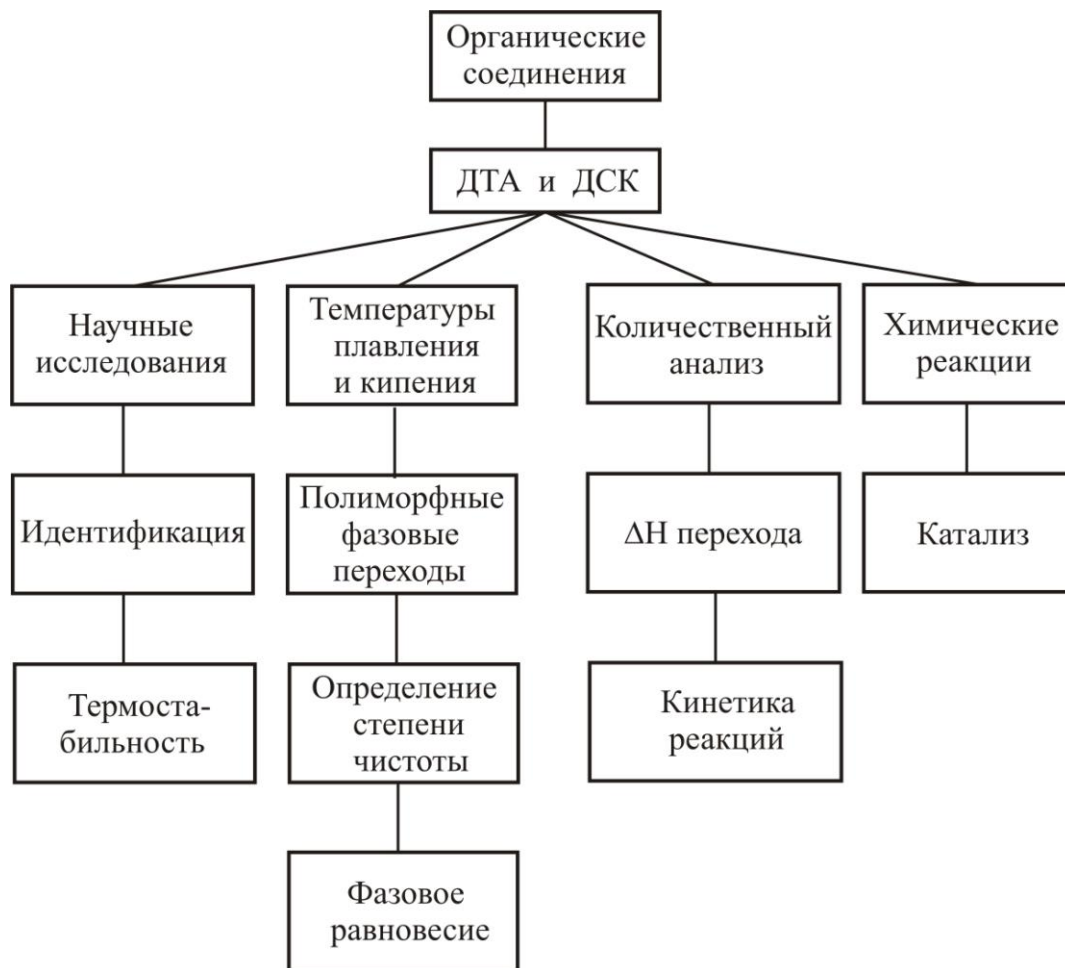


Рис. 58. Применение методов ДТА и ДСК для изучения органических соединений

Таблица 2

Температуры переходов органических соединений, найденные методом ДТА

Соединение	Температура плавления, °С		Температура кипения, °С	
	метод ДТА	по опубликованным данным	метод ДТА	по опубликованным данным
1	2	3	4	5
<i>n</i> -Бутан	−135,0	−135,5	−0,5	−0,55
<i>n</i> -Пентан	−129,5	−129,7	36,2	36,0
<i>n</i> -Гексан	−94,5	−95,3	69,0	68,8
<i>n</i> -Гептан	−90,3	−90,6	98,2	98,4
<i>n</i> -Октан	−57,0	−56,8	125,6	125,6
<i>n</i> -Нонан	—	—	150,2	150,7
<i>n</i> -Декан	—	—	173,0	174,0

Соединение	Температура плавления, °С		Температура кипения, °С	
	метод ДТА	по опубликованным данным	метод ДТА	по опубликованным данным
1	2	3	4	5
<i>n</i> -Додекан	–	–	215,5	216,0
Бензойная кислота	121,8	121,8	–	–
Вода	0,0	0,0	100,0	100,0
Толуол	–	–	111,1	110,6
Бензол	5,2	5,5	80,5	80,1
Уксусная кислота	16,5	16,6	118,4	118,1
Полиэтилен марки «Алатон-10»	110,5	110,5 ¹	–	–
Полиэтилен марки «Марлекс-50»	134,2	134,5 ¹	–	–
Тефлон TFE	327,5	327,0 ¹	–	–
Тефлон FEP	272,0	272,5 ¹	–	–
Дельрин	170,5	171,0 ¹	–	–

¹ Температуры плавления определены с помощью высокотемпературного микроскопа Кофлера или рентгеноструктурным методом.

Дифференциальный термический анализ по производной. Метод, позволяющий регистрировать первую производную кривой дифференциального термического анализа в зависимости от времени или температуры.

Запись представляет собой производную кривой дифференциального термического анализа (ДТА). Производную следует откладывать по оси ординат, а время τ или температуру T – по оси абсцисс слева направо.

Диффузия. (1) Перенос вещества, обусловленный самопроизвольным выравниванием его концентрации в первоначально неоднородной системе. (2) Распространение компонента в газе, жидкости или твердом веществе с выравниванием неоднородной концентрации.

Длина, диаметр и радиус. Символ длины – l , символ диаметра – d и символ радиуса – r , единицы – м, см, мм и нм. Применение вне-

системной единицы ангстрема \AA ограничено: $1 \text{\AA} = 100 \text{ пм}$. При указании размеров атомов, ионов и молекул, межатомных и межионных расстояний применяют доли метра: нанометр (10^{-9} м , нм) и пикометр (10^{-12} м , пм).

Древо фаз. Соотношение фаз в закристаллизованном состоянии для самой низкой температуры кристаллизации фаз в системе. Древа фаз могут быть линейными (стабильные элементы выстроены в одну линию) и циклическими (стабильные элементы замыкаются в циклы). Пример древа фаз реальной системы, которое имеет линейное строение, приведен на рис. 76.

Древа фаз в многокомпонентных солевых системах показывают взаимосвязь фаз в закристаллизованном состоянии и позволяют осуществлять поиск составов с заданными свойствами и описывать химическое взаимодействие во взаимных системах.

Поиск низкоплавких составов в многокомпонентных системах на основе древ фаз. Включает теоретические и экспериментальные методы, реализуемые в рамках алгоритма по оптимизации поиска низкоплавких составов. Теоретический вариант реализуется следующим образом: низкоплавкая двойная эвтектика входит в элемент ограничения с низкоплавкой тройной эвтектикой, тройная система с низкоплавкой эвтектикой входит в тетраэдр с низкоплавким составом, тетраэдр с E_{\min} входит в состав пентатопы с низкоплавким составом и т.д.

Экспериментальный метод основан на выявлении комплексным дифференциальным термическим анализом симплекса с минимальной температурой кристаллизации (плавления), последующем исследовании этого симплекса и нахождении эвтектического состава, соответствующего минимальной температуре плавления.

Поиск симплексов с расслоением в ионных солевых системах на основе древ фаз. Алгоритм позволяет на основе данных об ограничивающих элементах и древ фаз выявить симплексы, содержащие расслоение в ещё не изученных системах высшей мерности. С использованием древа фаз исследуемой многокомпонентной системы проводится

поиск секущих и стабильных элементов, содержащих области ограниченной растворимости компонентов в жидком состоянии. Сущность предложенного правила основана на принципе распространения расслоения внутри комплекса от бинарной (квазибинарной) стороны, в которой наблюдается ограниченная растворимость компонентов в жидком состоянии (собственно расслоение). Поэтому, если одна из бинарных систем характеризуется наличием двух несмешивающихся жидкостей, и в симплексах, содержащих в качестве ограничения эту систему, обязательно будет существовать область расслоения. Таким образом, приписывая к известной двойной или квазидвойной системе, содержащей область расслоения, вершину (вершины) симплекса в тройных, четверных и более сложных сочетаниях из древа фаз, получаем стабильные секущие и стабильные элементы, содержащие области (объёмы, гиперобъёмы) с расслоением в жидкой фазе.

Поиск составов с максимальной (минимальной) удельной энтальпией плавления в многокомпонентных системах на основе древа фаз. Для реализации этой задачи необходимы данные об элементах ограничения и древо фаз изучаемой системы. Соотношение фаз (древо фаз) используется для поиска составов с заданными свойствами в определенных симплексах системы. Данный алгоритм основан на иерархическом принципе, т.е. последовательном изменении свойств с увеличением мерности систем. Алгоритм включает в себя как теоретические, так и экспериментальные операции.

Теоретический поиск основан на выявлении симплекса с максимальной (минимальной) удельной энтальпией плавления с помощью разбиения системы и построения древа фаз. Это реализуется следующим образом: выбирается компонент, имеющий максимально приближенные параметры свойств к значениям, указанным в задании, затем формируется двойная система с нужным значением параметров, включающая выбранный компонент. Далее приписывается следующая вершина симплекса, соответственно в трёх, четырёх и более сочетаниях из древа фаз. В итоге получается набор компонентов для экспериментального исследования.

Экспериментальное исследование основано на выявлении посредством дифференциального термического анализа и колориметрии характеристик (температура, состав) самого низкоплавкого эвтектического состава и определении его удельной энтальпии плавления.

Описание химического взаимодействия в солевых многокомпонентных системах (МКС) на основе древ фаз (метод ионного баланса) (Сечной А.И., Гаркушин И.К., Трунин А.С.). Описание химического взаимодействия в МКС, которое предполагает составление левой части уравнения реакции с соответствующими стехиометрическими коэффициентами, а правая часть уравнения задается системой линейных уравнений с неизвестными коэффициентами. В случае перебора симплексов попадаем при исходном наборе солей в симплекс или в секущий элемент при положительном значении коэффициентов уравнений в правой части, т. е. при равном балансе ионов в левой и правой частях уравнения. Так, в четырехкомпонентных взаимных системах без наличия двойных соединений число солей в левой части может быть 3, 4, 5 и 6. С двойными соединениями число исходных веществ в левой части возрастает. Однако ионный баланс в левой и правой частях должен соблюдаться.

См. также *Разбиение многокомпонентных систем на симплексы на основе теории графов, Фазовое соотношение.*

Ж

Жидкость. Одно из фазовых (агрегатных) состояний вещества, промежуточное между твёрдым и газообразным. Вещество находится в жидком состоянии при давлениях больше давления в тройной точке и при температурах, заключённых в интервалах от температуры кристаллизации до температуры кипения. Граница раздела фаз между жидкостью и паром исчезает в критическом состоянии. Жидкости, подобно твёрдым телам, обладают малой сжимаемостью и относительно высокой плотностью; подобно газам, не обладают упругостью формы и обладают текучестью. Средние расстояния между молекулами жидкостей

такого же порядка, как и размеры самих молекул ($\sim 0,1$ нм), и силы межмолекулярного взаимодействия весьма значительны. Этим объясняются особые свойства поверхностного слоя жидкостей.

По физической сущности жидкости подразделяются на нормальные жидкости (однокомпонентные, растворы и разного рода смеси), жидкие кристаллы с сильно выраженной анизотропией и квантовые жидкости. Нормальные жидкости макроскопически однородны и изотропны при отсутствии внешних воздействий. По способности оказывать сопротивление сдвигу нормальные жидкости подразделяются на две группы: ньютоновские, для которых динамический коэффициент вязкости η не зависит от градиента скорости и является константой при данной температуре, и неньютоновские, для которых динамический коэффициент вязкости не является константой и касательное напряжение не является линейной функцией градиента скорости и выражается зависимостями более сложными, чем закон вязкого трения Ньютона. Природа вязкости в жидкостях определяется силами межмолекулярного притяжения.

Неньютоновские жидкости, в свою очередь, классифицируются на реологически стационарные жидкости (тела Шведова-Бингама, вязкопластичные, псевдопластичные и дилатантные жидкости), реологически нестационарные жидкости (тиксотропные и реопектические) и вязкоупругие жидкости. К неньютоновским жидкостям относятся битумы, высокопарафинистые нефти, буровые растворы, высококонцентрированные суспензии, зубные пасты, клеи, крахмальные клейстеры, латексы, масляные краски, масляные лаки, многие пищевые продукты (например, майонез, сметана, соусы и т.д.), мучное тесто, песок, смолы, сточные грязи, суспензии и растворы, содержащие несимметричные частицы и растворы полимеров, шламы и другие сложные подвижные системы (среды).

При нагревании жидкостей их свойства (плотность, теплопроводность, вязкость, коэффициент диффузии и др.), как правило, изменяются в сторону сближения со свойствами газов. При охлаждении до температуры, близкой к температуре кристаллизации, большинство

свойств нормальных жидкостей (плотность, теплоёмкость, сжимаемость и др.) приближается к соответствующим свойствам твёрдых тел.

Наличие сильного межмолекулярного взаимодействия приводит к существованию поверхностного натяжения на границе жидкости с любой другой средой.

3

Закалка. Быстрое охлаждение материала от достаточно высокой температуры. Обычно производится в воде, масле, растворах полимеров или солей, иногда на воздухе, в жидком азоте.

Закалка в растворах солей. Закалочная ванна, в которой соляной раствор в воде (хлоридов, карбонатов и цианидов) является закалочной средой. Добавление соли обеспечивает интенсификацию процесса закалки.

Заряд иона формальный. Символы – z или ν . Целое число, которое указывают справа надстрочным индексом у символа иона: M^{z+} или $M^{\nu+}$. Например, Cu^{2+} , Ag^{+} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} .

Заряд ядра эффективный. Символ – z^* , безразмерная величина. Определяется соотношением:

$$z^* = Z - \sigma,$$

где σ – константа экранирования, увеличивающаяся с ростом порядкового номера элемента Z .

Понятие эффективного заряда ядра вводится для превращения любого сложного атома с многоэлектронной оболочкой в водородоподобный атом с ядром, имеющим заряд z^* и один электрон.

Заряд атома эффективный. Символ – δ_{\pm} , безразмерная величина. Заряд атома эффективный в ионном кристалле или молекуле

представляет собой разность между числом электронов в валентной оболочке атома и реальным числом электронов, относимых к тому же атому в его соединении с другими атомами.

И

Изобарический процесс (Изобарный процесс). Термодинамический процесс, происходящий в физической системе при постоянном давлении. Простейшие примеры изобарического процесса – нагревание воды в открытом сосуде, расширение газа в цилиндре со свободно ходящим поршнем. Примеры посложней: простая перегонка, перегонка многокомпонентной жидкости (например, нефти) при постоянном (атмосферном) давлении, образование пара в паровом котле и др. Закон Гей-Люссака – объём идеального газа при изобарном процессе пропорционален температуре $T/v = \text{const}$, где v – удельный объём. Теплоёмкость системы в изобарном процессе больше, чем в изохорическом процессе (при постоянном объёме). Работа, совершаемая идеальным газом при изобарном процессе, равна $p\Delta V$, где p – давление, ΔV – изменение объёма газа.

См. также *Энергия Гиббса*.

Изоконцентра́та. Геометрическое место изобразительных точек в диаграмме или в фигуре, соответствующее постоянной концентрации одного из компонентов для системы из трех и более компонентов.

Изоморфный. Имеющий ту же самую кристаллическую структуру. Это обычно относится к промежуточным фазам, которые образуют непрерывный ряд твердых растворов. Например, в системе NaCl–KCl фаза $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{Cl}$, в системе KBr–CsBr фаза $\text{K}_x\text{Cs}_{1-x}\text{Br}$.

Изотерма растворимости. Геометрическое место изобразительных точек на диаграмме или в фигуре, соответствующее составам растворов, насыщенных при данной температуре, для систем из трех

и более компонентов. Изотермы растворимости для тройных систем являются линиями, для четверных – поверхностями и т. д.

Изотерма свойства. Геометрическое место точек, выражающих зависимость данного свойства от одного или нескольких остальных параметров системы при постоянной температуре. Обычно изотермы свойства выражают зависимость данного свойства от состава, и в этих случаях они для двойных систем являются линиями, для тройных – поверхностями и т. д.

Изотермический процесс (Изотермный процесс). Термодинамический процесс, происходящий в физической системе при постоянной температуре. В лабораторных условиях для осуществления изотермического процесса систему помещают в термостат. В технологических процессах система для проведения изотермического процесса снабжается рубашками, встроенными змеевиками и др. устройствами. Главное требование, предъявляемое к этим устройствам, – обеспечить необходимый подвод или отвод теплоты. Примером изотермического процесса являются фазовые переходы – кипение (конденсация) химически чистой жидкости (пара) и плавление (кристаллизация) химически чистого твёрдого тела (расплава). В идеальном газе при проведении изотермического процесса произведение давления на объём постоянно $pV = \text{const}$ (закон Бойля-Мариотта). При осуществлении изотермического процесса с помощью термостатирующих устройств, по существу, в систему вносится определённое количество теплоты (или система отдаёт теплоту) и совершается эквивалентная внешняя работа. В твёрдом теле и в большинстве жидкостей при осуществлении изотермического процесса объём тела изменяется незначительно; исключение составляют фазовые переходы.

См. также *Энергия Гельмгольца, Энергия Гиббса.*

Изотропия Одинаковость физических свойств тела (среды) по всем направлениям. Одно и то же тело одновременно может обладать

изотропией относительно одних свойств и анизотропией относительно других. Изотропия характерна для газов, жидкостей (кроме жидких кристаллов) и аморфных тел.

См. также *Анизотропия*.

Изотропный. Имеющий однородные во всех направлениях свойства. Свойства изотропного материала не зависят от выбора направления испытания.

Изохорический процесс (Изохорный процесс). Термодинамический процесс, происходящий в физической системе при постоянном объёме системы. Для осуществления изохорического процесса с газами и жидкостями их необходимо поместить в сосуд с постоянным объёмом. Изменение внутренней энергии тела происходит за счёт выделения или поглощения теплоты; механическая работа, связанная с изменением объёма тела, при этом не совершается. В соответствии с законом Шарля в идеальном газе при проведении изохорического процесса давление пропорционально температуре. В случае реальных газов закон Шарля не соблюдается, т.к. часть сообщённой газу теплоты расходуется на увеличение энергии взаимодействия атомов (молекул).

См. также *Энергия Гельмгольца*.

Инконгруэнтная фаза. Фаза, которая не может быть образована из других данных фаз таким образом, чтобы она могла рассматриваться как бы состоящей из всех этих фаз.

При пользовании этим термином следует указывать, каким именно фазам инконгруэнтна данная.

Пример. Жидкая перитектика – фаза, инконгруэнтная твердым фазам, с которыми она может находиться в равновесии.

Инконгруэнтный комплекс фаз. Совокупность нескольких фаз, которая не может быть образована из нескольких других (или одной другой) данных фаз таким образом, чтобы она могла рассматриваться как бы состоящей из всех этих фаз.

При пользовании этим термином следует указывать, каким именно фазам инконгруэнтен данный комплекс фаз.

Инконгруэнтно-плавящаяся фаза. Фаза, при плавлении которой состав образующейся жидкой фазы отличается от состава твердой фазы.

Инконгруэнтно-растворяющаяся фаза. Фаза, способная образовать раствор, инконгруэнтный этой фазе и растворителю.

Инконгруэнтный процесс. Процесс образования из данной фазы или комплекса фаз инконгруэнтного ей комплекса фаз или инконгруэнтной фазы.

Пример. Кристаллизация из жидкой перитектики фаз при одновременном растворении в ней других фаз.

Инконгруэнтное плавление. Плавление, при котором образуется жидкость элементарного состава, отличного от состава исходной твердой фазы.

Инконгруэнтное плавление обязательно сопровождается выделением вещества, отличающегося по элементарному составу от исходного. При инконгруэнтном плавлении плавящаяся фаза инконгруэнтна образующейся жидкости, но конгруэнтна этой жидкости и веществу, выделяющемуся при этом плавлении.

Инконгруэнтное равновесие. Равновесие данной фазы (фаз) в рассматриваемом комплексе фаз, при котором она (они) инконгруэнтна всем остальным фазам этого комплекса.

При пользовании этим термином следует указывать фазы, инконгруэнтные данной.

Примеры. 1. Равновесие жидкой перитектики одновременно со всеми твердыми фазами, с которыми она может находиться в равновесии. 2. Если в двойной системе жидкая перитектика А находится в

равновесии с фазами В и С, причем при отнятии теплоты первая фаза растворяется, а вторая кристаллизуется, то в данном случае имеет место инконгруэнтное равновесие фазы А с фазами В и С. Это же равновесие будет одновременно конгруэнтным равновесием фазы С с фазами А и В.

Инконгруэнтное растворение. Растворение, при котором образуется раствор, инконгруэнтный растворяющемуся веществу и растворителю.

Инконгруэнтное растворение обязательно сопровождается выделением из раствора вещества, отличающегося по элементарному составу от растворяемого. При инконгруэнтном растворении комплекс из растворяющегося вещества и растворителя инконгруэнтен образующемуся при этом раствору, но конгруэнтен этому раствору и веществу, выделяющемуся при растворении.

Изобарная диаграмма. Физико-химическая диаграмма системы, находящейся под постоянным давлением.

Изобарная диаграмма, изотермная диаграмма, изоконцентрационная диаграмма и все другие диаграммы, изображающие зависимость между параметрами при условии постоянства какого-либо из параметров, могут быть объединены термином «изопараметрические диаграммы». Аналогично полибарную диаграмму, политермную диаграмму и т. д. рекомендуется объединить термином «полипараметрические диаграммы».

Пример. Обычные диаграммы (политермные) растворимости, дающие зависимость растворимости от температуры.

Изотермная диаграмма (Изотермическая диаграмма). Физико-химическая диаграмма системы, находящейся при постоянной температуре.

Пример. Так называемая изотермная диаграмма растворимости тройной системы, дающая зависимости между растворимостями двух

компонентов в третьем при постоянной температуре. Обычно такая диаграмма бывает одновременно и изобарной.

Изоконцентрационная диаграмма. Физико-химическая диаграмма системы с постоянной концентрацией, по крайней мере, одной из составных частей.

При применении термина необходимо указывать, в отношении какой составной части диаграмма является изоконцентрационной.

Пример. Так называемые изоконцентраты вязкости тройной системы, дающие зависимость коэффициента вязкости от концентрации двух компонентов при постоянной концентрации третьего. Обычно такие диаграммы бывают одновременно изобарными и изотермными.

Интерполяция (Интерполирование). От лат. *inter* (между, посреди) и *polio* (делать гладким, шлифовать). Приблизжённое или точное отыскание промежуточного значения какой-либо величины по нескольким известным её значениям внутри исследованного интервала.

Ион. Атом или группа атомов, которые за счет потери или приобретения одного или более электронов приобрели электрический заряд. Если ион получен из атома водорода или атома металла, он обычно положительно заряжен; если ион получен из атома неметалла или из группы атомов, он обычно отрицательно заряжен. Число зарядов электрона, которые имеет ион, названо электровалентностью. Заряды обозначаются верхними индексами, которые показывают их знак и величину; например, ион натрия, который несет один положительный заряд, обозначен как Na^+ ; ион серы, который несет два отрицательных заряда S^{2-} .

Ионный обмен. Обратимый процесс стехиометрического обмена ионами между двумя и более контактирующими фазами в растворах или расплавах.

К

Квазиконгруэнтный процесс. Процесс, при котором из фазы переменного состава выделяются новые фазы таким образом, что эти новые фазы вместе с остатком постоянно конгруэнтны исходной фазе, или процесс, обратный этому.

Пример. Одновременная кристаллизация двух фаз из расплава в тройной системе (в этом случае жидкая фаза не конгруэнтна твердым фазам, кристаллизующимся из нее, но она конгруэнтна этим твердым фазам и той жидкости, которая при этом из нее образуется).

См. также *Конгруэнтный процесс*.

Кинематическая вязкость. См. *Вязкость*.

Кипение. Процесс интенсивного перехода жидкости в пар, происходящий на нагреваемой стенке и в объеме жидкости. Особенностью процесса кипения жидкости является образование пузырьков пара на так называемых центрах парообразования. Центрами парообразования являются микровпадины стенок и мельчайшие взвешенные частицы в объеме жидкости. В результате испарения жидкости внутри пузырьков пузырьки растут, всплывают, и содержащийся в них насыщенный пар переходит в паровую (или парогазовую) фазу над жидкостью.

Для осуществления процесса кипения к жидкости необходимо подводить теплоту парообразования, расходуемую на испарение жидкости и на работу пара против внешнего давления при увеличении объема паровой фазы. Температура, при которой происходит кипение жидкости, находящейся под постоянным давлением, называется температурой кипения, $T_{\text{кип}}$. Строго говоря, $T_{\text{кип}}$ соответствует температуре насыщенного пара (температуре насыщения) над плоской поверхностью кипящей жидкости, т.к. сама жидкость всегда несколько перегрета относительно $T_{\text{кип}}$. Температура кипения, $T_{\text{кип}}$, зависит от давления и с ростом давления $T_{\text{кип}}$ увеличивается. Предельной температурой кипения является критическая температура вещества.

При кипении на поверхности нагрева возможны два основных режима кипения – пузырьковый (пузырьки пара образуются на отдельных центрах парообразования) и плёночный (пузырьки пара сливаются в сплошную плёнку, отделяющую поверхность нагрева от жидкости). При кипении испарение жидкости происходит на внутренней поверхности пузырьков, в результате чего пузырёк пара по достижении некоторого критического значения отрывается и всплывает. Всплывающий пузырёк значительно увеличивает свой размер. Пузырьковое кипение – наиболее интенсивный режим теплообмена, основное количество теплоты передаётся от стенки жидкости, поскольку её теплопроводность значительно выше теплопроводности пара.

Принципиальная особенность пузырькового кипения заключается в том, что пограничный слой разрушается паровыми пузырьками непосредственно на поверхности. При конвективном теплообмене, в отличие от кипения, возмущения пограничного слоя турбулентными пульсациями при передаче теплоты к однородной жидкости уменьшаются при приближении к поверхности. По этой причине коэффициенты теплоотдачи при развитом пузырьковом кипении значительно превышают коэффициенты теплоотдачи при конвективном переносе без изменения агрегатного состояния.

Если температура превышает некоторую критическую температуру, пузырьковый режим кипения переходит в плёночный, теплоотдача резко снижается, поскольку теплопроводность пара значительно меньше теплопроводности жидкости, и стенка перегревается. Это чревато серьёзными последствиями. В общем случае механизм и кинетика теплоотдачи при кипении зависят от условий смачивания жидкостью стенки, передающей ей теплоту.

Классификация диаграмм состояния двойных систем. В основу классификации диаграмм состояния двойных систем можно положить признак *образования тех или иных фаз в твердом состоянии*:

- а) с непрерывными (т.е. от А до В) рядами твердых растворов;

б) с граничными твердыми растворами (т.е. с различными смесями кристаллов);

в) с различными промежуточными фазами.

Возможна также классификация диаграмм состояния двойных систем по *типу невариантного равновесия*, наблюдаемого в ряде сплавов. В двойных конденсированных системах часто встречаются следующие невариантные равновесия с участием жидкой фазы:

а) эвтектическое $J \rightleftharpoons \alpha + \beta$;

б) перитектическое $J + \beta \rightleftharpoons \gamma$;

в) монотектическое $J' \rightleftharpoons J'' + \alpha$, где α , β и γ – граничные твердые растворы или промежуточные фазы.

Значительно реже встречаются еще два типа невариантных равновесий:

г) синтектическое $J' + J'' \rightleftharpoons \beta$;

д) метатектическое $\beta \rightleftharpoons J + \alpha$.

В твердом состоянии также возможны различные невариантные равновесия:

е) эвтектоидное $\beta \rightleftharpoons \alpha + \gamma$;

ж) перитектоидное $\alpha + \gamma \rightleftharpoons \beta$;

з) монотектоидное $\beta' \rightleftharpoons \beta'' + \alpha$.

Классификация систем. По классификации, предложенной В.П. Радищевым, системы с одним ионом одного знака относятся к первому классу (табл. 3), с двумя – ко второму (табл. 4), с тремя – к третьему (табл. 5), с четырьмя – к четвертому (табл. 6). Но в пределах одного и того же класса они подразделяются на виды в зависимости от числа компонентов. Так как системы одного и того же класса имеют сходство в строении, для их изображения используются геометрические фигуры аналогичной структуры.

Системы 1-го класса характеризуются наличием одного иона одного знака. Они представляют собой симплексы многокомпонентных систем, лишенные диагональных сечений, в которых отсутствуют реакции взаимного обмена. Для изображения пятерных систем, образованных пятью металлами или солями с одним общим ионом (вида $K \parallel 1$ или $1 \parallel A$), наиболее пригодна простейшая четырехмерная фигура – *пентатоп* (рис. 59). Установлено, что, если системы того же класса включают 6, 7 и т. д. компонентов, их следует изображать с помощью гексатопа, гептатопа и аналогичных фигур более высокой мерности. Структура симплексов с указанием вида систем приведена в табл. 3.

Системы 2-го класса характеризуются наличием двух ионов одного знака. Пятерные системы включают в этом случае 4 катиона и 2 аниона (или 2 катиона и 4 аниона). Для их изображения служит особая четырехмерная фигура – *тетраэдрический гексаэдроид* (рис. 60). От трехгранной призмы он отличается лишь тем, что его основаниями служат не треугольники, а тетраэдры. Если заменить тетраэдры пентатопами и другими симплексами, то получим ряд аналогичных фигур более высоких измерений, структура которых представлена в табл. 4.

В *системах 3-го класса* имеются три иона одного знака. Их простейшим представителем служит система вида $3 \parallel 3$. Системе удовлетворяет иная четырехмерная фигура – *призматический гексаэдроид* (рис. 61). Характерной особенностью этой фигуры является то, что три треугольных основания расположены здесь в четырехмерном пространстве в форме треугольника. Аналогичные фигуры высших измерений можно представить, если заменить треугольные основания тетраэдрами, пентатопами и т.д. Таким образом, получаем ряд геометрических фигур, в которых три симплекса расположены в многомерном пространстве в форме треугольника. Их структура представлена в табл. 5.

Простейшая *система 4-го класса* – вида $4 \parallel 4$ – содержит 7 компонентов и, следовательно, должна изображаться фигурой 6-го измерения. Эти фигуры легко себе представить по аналогии. Если в предыдущем случае мы имели симплексы, расположенные в многомер-

ном пространстве в форме треугольника, то с повышением числа ионов одного знака до четырех, пяти и т. д. нужно использовать геометрические фигуры, образованные симплексами, которые расположены в форме тетраэдра, пентатоба (рис. 62). Конечно, такие фигуры мыслимы только в многомерном пространстве. В табл. 6 приведены данные о фигурах, пригодных для изображения систем 4-го класса.

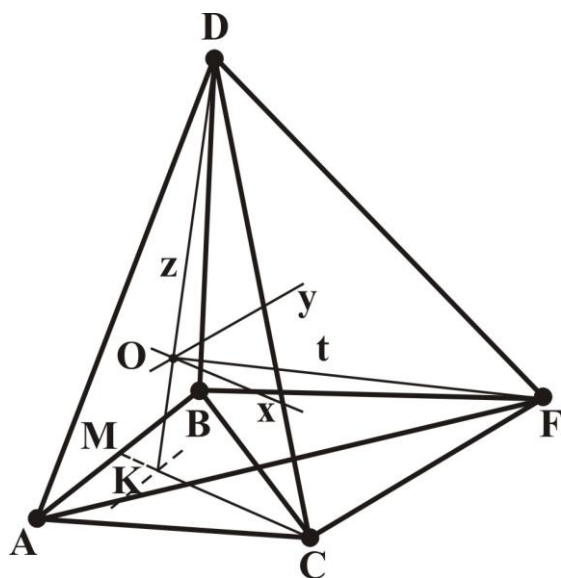


Рис. 59. Пентатоп

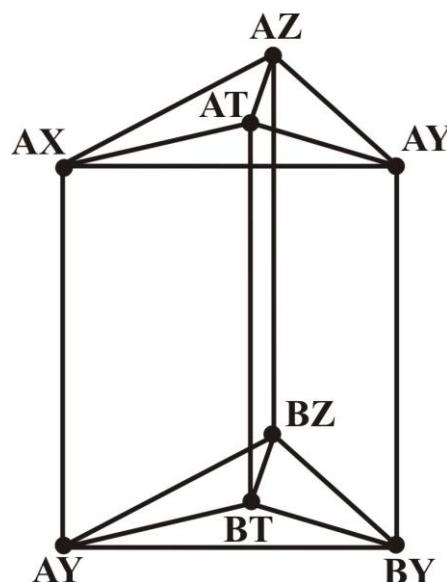


Рис. 60. Гексаэдроид тетраэдрический

Таблица 3

Структура многомерных фигур (для изображения систем 1-го класса)

Измерение фигуры	Число геометрических элементов					Вид системы
	вершин	ребер	граней	трехмерных ячеек	(n-1)- мерных ячеек	
2	3	3	-	-	-	3 1
3	4	6	5	-	-	4 1
4	5	10	14	6	-	5 1
5	6	15	30	20	7	6 1
...
n	(n + 1)	(C_{n-1}^2)	(C_{n+1}^3)	(C_{n+1}^4)	C_{n+1}^n	n + 1 1

Если для систем 1-го класса число компонентов равно числу вершин соответствующих симплексов, то для систем 2-го и последующих классов это соотношение не сохраняется. В результате реакций взаимного обмена в системах возникают новые исходные веще-

ства (однокомпонентные системы), каждое из которых требует для своего отражения на чертеже особой вершины. Их общее число в рассматриваемом случае равно удвоенному числу катионов, тогда как общее число компонентов в системах каждого вида на единицу меньше суммы числа катионов и анионов.

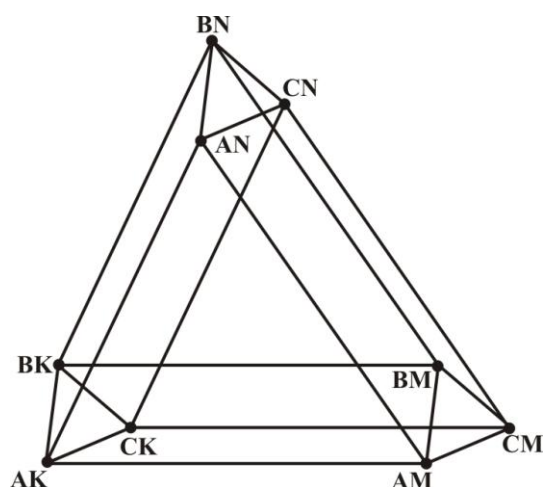


Рис. 61. Гексаэдроид призматический

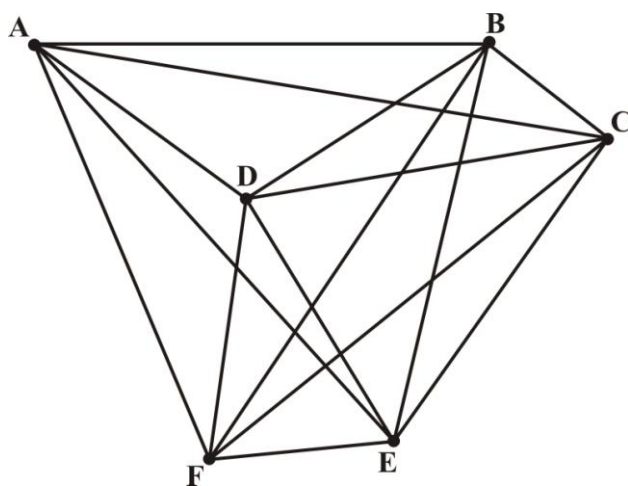


Рис. 62. Многомерная фигура
для изображения систем
с любым числом компонентов

Таблица 4

Структура многомерных фигур (для изображения систем 2-го класса)

Измерение фигуры	Число геометрических элементов					Вид системы
	вершин	ребер	граней	трехмерных ячеек	(n-1)- мерных ячеек	
2	4	4	-	-	-	2 2
3	6	9	5	-	-	3 2
4	8	16	14	6	-	4 2
5	10	25	30	20	7	5 2
...
n	2n	$C_n^2 \cdot C_2^1 +$ $+ C_n^1 \cdot C_2^2$	$C_n^3 \cdot C_2^1 +$ $+ C_n^2 \cdot C_2^2$	$C_n^4 \cdot C_2^1 +$ $+ C_n^3 \cdot C_2^2$	$C_n^n \cdot C_2^1 +$ $+ C_n^{n-1} \cdot C_2^2$	n 2

В системах 3-го класса имеются три иона одного знака. Их простейшим представителем служит пятерная система вида 3 || 3, образованная тремя катионами и тремя анионами.

Общий способ определения структуры многомерных фигур, пригодных для изображения химических систем любого класса $K \parallel A$, где K – число катионов, A – число анионов: число вершин равно произведению $K \cdot A$, а числа ребер, граней и трехмерных ячеек соответственно определяются следующими выражениями:

$$C_K^2 \cdot C_A^1 + C_K^1 \cdot C_A^2; \quad \tilde{N}_K^3 \cdot C_A^1 + C_K^2 \cdot C_A^2 + C_K^1 \cdot C_A^3; \quad \text{и т.д.}$$

Таблица 5

Структура многомерных фигур (для изображения систем 3-го класса)

Измерение фигуры	Число геометрических элементов					Вид системы
	вершин	ребер	граней	трехмерных ячеек	(n-1)- мерных ячеек	
4	9	18	15	6	-	3 3
5	12	30	34	21	7	4 3
6	15	45	65	55	8	5 3
...
n	3(n-1)	$C_{n-1}^2 \cdot C_3^1 +$ $+ C_{n-1}^1 \cdot C_3^2$	$C_{n-1}^3 \cdot C_3^1 +$ $+ C_{n-1}^2 \cdot C_3^2 +$ $+ C_{n-1}^1 \cdot C_3^3$	$C_{n-1}^4 \cdot C_3^1 +$ $+ C_{n-1}^3 \cdot C_3^2 +$ $+ C_{n-1}^2 \cdot C_3^3$	$C_{n-1}^{n-1} \cdot C_3^2 +$ $+ C_{n-1}^{n-2} \cdot C_3^3$	n-1 3

Таблица 6

Структура многомерных фигур (для изображения систем 4-го класса)

Измерение фигуры	Число геометрических элементов					Вид системы
	вершин	ребер	граней	трехмерных ячеек	(n-1)- мерных ячеек	
6	16	48	68	56	8	4 4
7	20	70	120	125	9	5 4
8	24	96	194	246	10	6 4
...
n	4(n-2)	$C_{n-2}^2 \cdot C_4^1 +$ $+ C_{n-2}^1 \cdot C_4^2$	$C_{n-2}^3 \cdot C_4^1 +$ $+ C_{n-2}^2 \cdot C_4^2 +$ $+ C_{n-2}^1 \cdot C_4^3$	$C_{n-2}^4 \cdot C_4^1 +$ $+ C_{n-2}^3 \cdot C_4^2 +$ $+ C_{n-2}^2 \cdot C_4^3 +$ $+ C_{n-2}^1 \cdot C_4^4$	$C_{n-2}^{n-2} \cdot C_4^3 +$ $+ C_{n-2}^{n-3} \cdot C_4^4$	n-2 4

Вообще число ячеек любого измерения L , более низкого, чем измерение исследуемой фигуры (оно равно $K + A - 2$), находится по формуле:



Количество вещества. Символы – n , единица – моль. Физическая величина, пропорциональная числу формульных единиц этого вещества ($N_{\Phi E}$):

$$n = \frac{N_{\Phi E}}{N_A},$$

где $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ – постоянная Авогадро.

Количество вещества эквивалентов. Символ – $n_{\text{эк}}$, единица – моль. Физическая величина, пропорциональная числу эквивалентов вещества $N_{\text{эк}}$:

$$n_{\text{эк}} = \frac{N_{\text{эк}}}{N_A},$$

где $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ – постоянная Авогадро.

Количество теплоты. Символ – Q , единица – Дж или кДж. Самопроизвольное изменение внутренней энергии системы, имеющей температуру, которая отличается от температуры окружающей среды.

Комбинированные (или сложные) диаграммы состояния. Диаграммы, в строении которых можно выделить простейшие (типичные) части. В частности, к комбинированным относятся все диаграммы состояния, на которых имеется не менее двух горизонталей неинвариантного равновесия. Некоторые примеры комбинированных диаграмм состояния приведены на рис. 63.

Строение комбинированных диаграмм подчиняется некоторым правилам.

1. Однофазные области могут соприкасаться одна с другой только в одной точке (например, в точке максимума или минимума

на кривых ликвидуса и солидуса непрерывных твердых растворов, в дистектической точке на кривых ликвидуса и солидуса конгруэнтно плавящейся промежуточной фазы переменного состава и др.) и *никогда не отделяются одна от другой граничной кривой*.

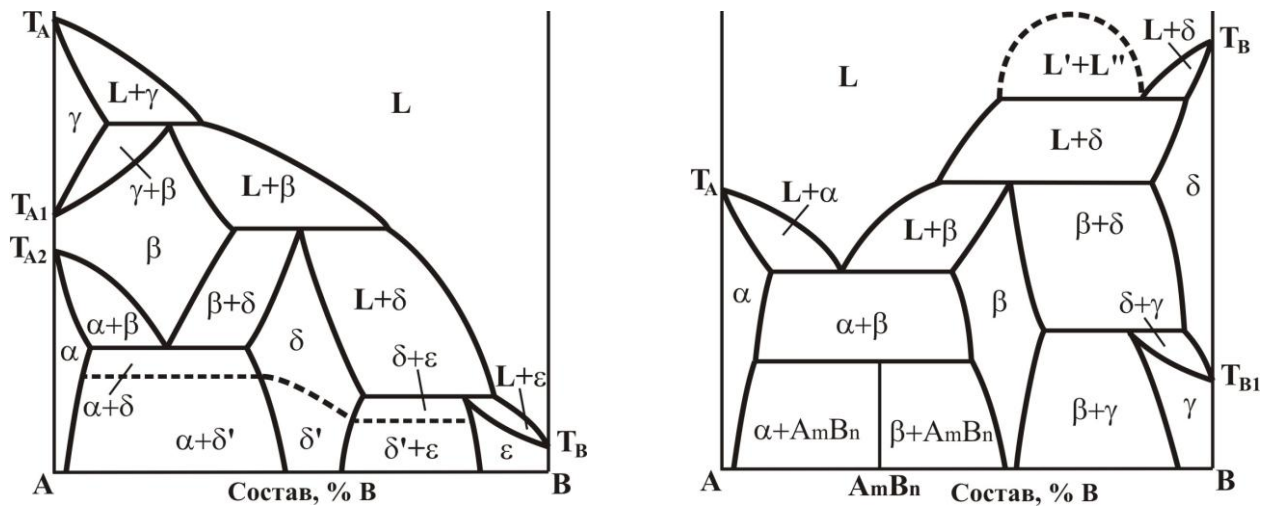


Рис. 63. Примеры комбинированных диаграмм состояния

2. Две соседние однофазные области всегда отделены одна от другой двухфазной областью, в которой встречаются те же фазы (например, области жидких Ж- и твердых α -растворов разделены двухфазной областью Ж + α , области α - и β -растворов – двухфазной областью $\alpha + \beta$ и т. д.).

3. Две соседние двухфазные области всегда отделены одна от другой или однофазной областью, или горизонталью невариантного равновесия, на которой встречаются три фазы (например, двухфазные области Ж + α и $\alpha + \beta$ могут разделяться или однофазной α -областью, или горизонталью с трехфазным равновесием Ж \rightleftharpoons $\alpha + \beta$ и т. д.).

4. Ко всякой горизонтали невариантного равновесия в общем случае примыкают три различные двухфазные области, ограниченные парами сопряженных кривых (ликвидуса и солидуса, начала и конца полиморфного превращения и т.д.). Иначе говоря, к горизонтали невариантного равновесия должны подходить три пары (т.е. всего шесть) граничных кривых.

5. Если одна из равновесных фаз не принимает участия в трехфазном равновесии на горизонтали невариантного равновесия, то такая горизонталь разделяет только две двухфазные области, ограниченные двумя парами сопряженных кривых. К такой горизонтали невариантного равновесия подходят четыре граничные кривые.

Число граничных кривых, подходящих к горизонтали невариантного равновесия, может быть меньше шести (или четырех), если на диаграмме состояния отсутствуют области граничных твердых растворов на основе компонентов или промежуточная фаза, участвующая в невариантном равновесии, имеет постоянный химический состав.

6. Две соседние горизонтали невариантного равновесия могут соединяться двухфазной областью только в том случае, когда на каждой из этих горизонталей встречаются по две (из трех) фазы, общие для обеих трехфазных равновесий. Например, если на двух соседних горизонталях в равновесии оказываются жидкость и β -кристаллы с третьей фазой (на каждой горизонтали, естественно, своя третья фаза), то между такими горизонталями располагается только двухфазная область $Ж + \beta$.

Компонент системы. Символ – k . Независимая составная часть системы, способная к существованию в изолированном состоянии в виде индивидуального химического вещества. Компонент – понятие, а не физическая величина.

Компоненты. Независимые компоненты. Индивидуальные вещества, наименьшее число которых достаточно для образования всех фаз данной термодинамической системы.

Комплекс. (1) Схема разбиения полиэдра на симплексы. (2) Конечная совокупность K симплексов некоторого евклидова пространства R^n при следующих условиях:

1) наряду с каждым симплексом A совокупности K в K входит также и любая грань симплекса A ;

2) каждые два симплекса совокупности K расположены правильно.

Нульмерные симплексы комплекса K называются его *вершинами*. Максимальная размерность симплексов из K называется *размерностью* комплекса K .

Комплексные методологии исследования многокомпонентных систем. Оптимизация и интенсификация исследования многокомпонентных систем с использованием ряда информационных уровней (Трунин А.С., Космынин С.А., Штер Г.Е.).

Конверсионный метод (КМ). Метод прогнозирования химического взаимодействия при исследовании многокомпонентных взаимных систем, основанный на данных ограничивающих элементов систем и термохимических соотношениях. Понятие конверсии и теоретические основы по выводу фигур конверсии изложены в работах В.П. Радищева. Он показал, что сущность химических процессов во взаимных системах отражает те геометрические элементы (фигуры конверсии), которые образуются при пересечении стабильных и нестабильных комплексов.

См. также *Элементы конверсии*.

Конгруэнтный процесс. Процесс (плавления, растворения), протекающий без изменения составов твердой и жидкой фаз.

Конгруэнтно-плавящаяся фаза. Фаза, дающая при плавлении жидкость того же химического состава, что и исходная твердая фаза.

Конгруэнтно-растворяющаяся фаза. Твердая фаза, растворяющаяся в данном растворителе без разложения.

Конденсация. Процесс агрегатирования и (или) структурообразования молекул вещества.

В химической технологии конденсация – это переход вещества из газообразного состояния в жидкое или кристаллическое. Конденса-

ция возможна только при температурах меньше критической температуры. При конденсации в интервале температур от критической до температуры тройной точки вещество переходит в жидкое состояние (обратный процесс – испарение или кипение), а при более низких температурах – в кристаллическое (обратный процесс – возгонка). Конденсация сопровождается выделением теплоты парообразования или сублимации (возгонки). Для равновесной конденсации необходимо присутствие центров конденсации – сконденсировавшейся фазы или иных центров конденсации (пылинок, ионов и т.п.). В результате конденсации паров воды в атмосфере возникают облака, туман, роса, иней. Конденсация паров на твёрдых поверхностях (например, стенках труб) широко используется в различных теплообменных аппаратах. На не смачиваемых конденсатом поверхностях жидкая фаза выпадает в виде отдельных капель (капельная конденсация), а на полностью смачиваемых – в виде плёнок (плёночная конденсация). В общем случае механизм и кинетика теплоотдачи при конденсации зависят от условий смачивания жидкостью стенки, снимающей теплоту. Для разделения многокомпонентных газовых смесей на фракции или практически чистые компоненты в химической технологии применяют метод фракционной конденсации, основанный на том, что при охлаждении газовой смеси конденсируются преимущественно высококипящие компоненты, а несконденсировавшийся остаток обогащается низкокипящими компонентами.

В органической химии конденсация – это название химических реакций, в результате которых из двух или нескольких реагентов образуются более сложные соединения. Отличительной особенностью реакций конденсации является изменение углеродного скелета, сопровождающееся увеличением числа атомов углерода в нём путём образования новых углерод-углеродных связей.

Конденсированная система. Система, состоящая из твердых и (или) жидких фаз.

Конода. Прямая, соединяющая сопряженные точки линий ликвидуса и солидуса или линий растворимости при одной температуре.

Коноды наносят на диаграммы на основании экспериментальных определений; точки пересечения коноды с линией ликвидуса и солидуса или с линиями растворимости показывают соответственно состав и количество фаз (например, жидкой и твердой для линии ликвидуса и солидуса), находящихся в равновесии в сплаве данного состава при данной температуре. Сплавы, находящиеся в остальных точках коноды, имеют одинаковый фазовый состав, но разное количественное соотношение фаз.

Контактное плавление. Процесс перехода в жидкое состояние контактирующих разнородных твердых веществ при температурах ниже температур их плавления. Как только температура контакта достигает определенного значения, появляется жидкая фаза. Это свойство веществ присуще как металлам, так и неметаллическим материалам.

Очевидно, что эвтектическое плавление является, по существу, контактным плавлением; температуры этих процессов, как правило, одинаковы ($T_{\text{э}}^0 = T_{\text{кл}}^0$). Хотя эффект контактного плавления не связан с определенным соотношением масс соприкасающихся кристаллов, полный переход в жидкое состояние при постоянной температуре $T_{\text{кл}}^0$ происходит только при эвтектическом соотношении их масс. Если масса одного из кристаллов выходит за пределы такого соотношения, то избыточное количество этого вещества не переходит в расплав, а остается нерасплавившимся.

Известно, что эвтектическое плавление при пониженной температуре не является особым свойством, характерным только для высокодисперсных эвтектических структур, образовавшихся в результате кристаллизации расплавленных эвтектик. Оно присуще и системам, образующим твердые растворы с минимумом на кривой ликвидуса. Однако в этом случае механизм контактного плавления, как справедливо отметил Д.Д. Саратовкин (1958 г.), отличается от механизма контактного плавления ограниченно растворимых в твердом состоянии веществ, образующих эвтектические системы.

Существуют два основных направления, объясняющих природу, механизм и кинетику данного процесса. Согласно первому начальная стадия процесса контактного плавления инициируется взаимной диффузией, приводящей к образованию в контакте кристаллов пересыщенных твердых растворов, легко переходящих в жидкость, что соответствует более выгодному энергетическому состоянию системы. Согласно второму (работы, посвященные этому направлению, называют адсорбционно-полевыми) природу и механизм контактного плавления объясняют исходя из представлений об адсорбционном взаимодействии кристаллов или силовых полей в области контакта.

Возможно, два направления не являются взаимоисключающими. Адсорбционные процессы являются предшествующей стадией для последующей взаимной диффузии компонентов через плоскость контакта кристаллов. Определяющим в контактном плавлении является массоперенос.

Широкое использование явления контактного плавления в различных технологических процессах способствовало его всестороннему исследованию, установлению основных понятий и закономерностей. Кроме того, контактное плавление нашло и самостоятельное применение в качестве метода физико-химического анализа, в частности для определения температуры плавления эвтектик.

Концентрация. (1) Сосредоточение, скопление в одном месте или вокруг одного центра. (2) Способ выражения состава многокомпонентной системы: концентрация – размерная физическая величина, характеризующая количество вещества в единице объёма. Если в качестве количества берётся масса вещества, то концентрация называется массовой, единица измерения (в СИ) – кг/м^3 . Если в качестве количества берётся число молекул (молей), то концентрация называется молярной, единица измерения (в СИ) – моль/м^3 . Достаточно часто безразмерные величины, тоже характеризующие составы фаз, – массовая доля, объёмная доля, мольная доля – неправильно называют массовой, объёмной, мольной концентрацией.

Коэффициенты активности. Символы – f , γ , y (безразмерные величины). Равны отношению активности вещества к его аналитической концентрации. В соответствии с различным выражением концентрации раствора коэффициенты активности равны:

$$f = \frac{a_x}{x_x}, \quad \gamma = \frac{a_x}{c_m}, \quad y = \frac{a_x}{c_x},$$

где f , γ , y – соответственно рациональный, моляльный и молярный коэффициенты активности; x_x , c_m и c_x – соответственно молярная доля, моляльная и молярная концентрации вещества в растворе.

Коэффициент активности характеризует работу перенесения моля растворенного вещества из идеального раствора в реальный при p , $T = \text{const}$.

См. также *Активность вещества*.

Коэффициент поверхностного натяжения. Символ – σ , единица – Дж·м⁻² или Н·м⁻¹. Определяется соотношением:

$$\sigma = W/S,$$

где W – работа, Дж; S – поверхность раздела фаз, м².

Коэффициент теплопроводности. Символ – λ , единица – Вт/(м·К). Величина, входящая в уравнение Фурье:

$$dQ = -\lambda \frac{dT}{dx} dS,$$

где dQ – количество теплоты, перенесенное за время dt через поверхность площадью dS в направлении нормали x к этой поверхности в сторону убывания температуры; $\frac{dT}{dx}$ – градиент температуры.

Коэффициент объемного расширения вещества X или системы (Термический коэффициент объемного расширения) (символ α_0 , единица – К⁻¹ или °С⁻¹) – величина, определяемая соотношением:

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p,$$

где V_0 – объем вещества или системы при 0°С.

Коэффициент изотермической сжимаемости вещества или системы (символ χ , единица – Па^{-1} , атм^{-1}) – величина, характеризующая относительное изменение объема вещества или системы при изотермическом уменьшении давления на единицу:

$$\chi = -\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T.$$

Кривая растворимости. Кривая, выражающая зависимость растворимости вещества от температуры и (или) других параметров системы.

Кривая нагрева. Кривая, представляющая собой запись температуры вещества, помещенного в среду, нагреваемую с регулируемой скоростью, в зависимости от времени.

Температуру T следует откладывать по оси ординат снизу вверх, а время τ – по оси абсцисс слева направо.

Кривая скорости нагрева. Кривая, представляющая собой запись первой производной кривой нагрева по времени в зависимости от времени или температуры.

Производную $dT/d\tau$ следует откладывать по оси ординат, а время τ или температуру T – по оси абсцисс слева направо.

Кривая охлаждения. (1) Кривая, изображающая зависимость температуры системы от времени при отнятии от системы энергии, например в форме теплоты. (2) График, показывающий зависимость между временем и температурой во время охлаждения материала. Используется для определения температур, при которых происходят фазовые превращения. Иногда используется не время, а другие показатели, например тепловое расширение.

Кривая свойства. Кривая диаграммы или фигуры, выражающая зависимость параметра рассматриваемого свойства от каких-либо параметров системы.

Криогидратная точка. Эвтектическая точка на диаграмме или в фигуре системы, в которой одним из компонентов является вода при условии, что одной из твердых фаз, находящихся в эвтектическом равновесии, является лед.

Криоскопический коэффициент. Символ – K_T , единица – К, если концентрация вещества X измеряется в молярных долях, или $\text{К} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$, если концентрация вещества измеряется в моль/кг. Коэффициент пропорциональности в уравнениях:

$$\Delta T = K_T c_m(X) \text{ и } \Delta T = K_T x_X,$$

где ΔT – понижение температуры замерзания растворителя ($\Delta T = T_0 - T_p$); T_0 – температура плавления чистого растворителя; T_p – температура плавления раствора, $c_m(X)$ – моляльная концентрация вещества X, моль/кг; x_X – молярная доля.

Кристалл. (1) Твердая композиция атомов ионов, молекул, существующая в трехмерном пространстве. (2) Такая форма частицы или части вещества, атомы которой распределены в одинаковом геометрическом порядке. Кристалл имеет оптические и другие свойства и растет или раскалывается в характерных направлениях.

Кристаллизация. (1) Переход вещества из газообразного (парообразного), жидкого или твердого аморфного состояния в кристаллическое, а также из одного кристаллического состояния в другое (рекристаллизация, или вторичная кристаллизация). (2) Фазовый переход первого рода. Кристаллизация начинается при охлаждении жидкости или пересыщении пара, когда практически мгновенно возникает множество мелких кристалликов – центров кристаллизации. Кристаллики растут, присоединяя атомы или молекулы из жидкости или пара. Зависимость скорости роста от условий кристаллизации приводит к разнообразию форм роста кристаллов (многогранные, пластинчатые, игольчатые, скелетные, дендритные и другие формы).

Кристаллизация из жидкой или газовой фазы – экзотермический процесс, при котором выделяется теплота фазового перехода, или теплота кристаллизации; при этом изменение энтропии в большинстве случаев составляет [в Дж/(моль·К)]: для простых веществ 5–12, для неорганических соединений 20–30, для органических соединений 40–60. *Рекристаллизация может протекать с выделением либо поглощением теплоты.* В промышленности и лабораторной практике кристаллизацию используют для получения продуктов с заданными составом, содержанием примесей, размерами, формой и дефектностью кристаллов, а также для фракционного разделения смесей, выращивания монокристаллов и др.

Физико-химические основы процесса. Условия, при которых возможна кристаллизация, определяются видом *диаграммы состояния*. Чтобы кристаллизация протекала с конечной скоростью, исходную фазу необходимо переохладить (перегреть), пересытить кристаллизующимся веществом или внести во внешнее поле, снижающее растворимость кристаллизующейся фазы. В переохлажденной (перегретой) либо пересыщенной фазе происходит *зарождение новой фазы* – образуются центры кристаллизации, которые превращаются в кристаллы и растут, как правило, изменяя форму, содержание примесей и дефектность. Центры кристаллизации возникают гомогенно в объеме начальной фазы и гетерогенно на поверхностях посторонних твердых частиц (первичное зародышеобразование), а также вблизи поверхности ранее сформировавшихся кристаллов новой фазы (вторичное зародышеобразование).

Кристаллохимия. Наука о кристаллических структурах и их связи с природой вещества. Кристаллохимия изучает пространственное расположение и химическую связь атомов в кристаллах, а также зависимость физических и химических свойств кристаллических веществ от их строения. Будучи разделом химии, кристаллохимия тесно связана с кристаллографией. Источником экспериментальных данных о кристаллических структурах являются главным образом рентгеноструктурный

анализ, структурная электронография и нейтронография, с помощью которых определяют абсолютные величины межатомных расстояний и углы между линиями химических связей (валентные углы). Кристаллохимия располагает обширным материалом о кристаллических структурах десятков тысяч химических веществ, включая такие сложные объекты, как белки и вирусы. Под состоянию на 1 января 2009 года установлена кристаллическая структура примерно 425 тысяч соединений, из них около 200 тысяч (42 %) составляют органические соединения, остальные – неорганические.

Основные задачи кристаллохимии: систематика кристаллических структур и описание наблюдающихся в них типов химической связи; интерпретация кристаллических структур (выяснение причин, определяющих строение того или иного кристаллического вещества) и их предсказание; изучение связи физических и химических свойств кристаллов с их структурой и характером химической связи.

Кристаллохимический анализ строения вещества имеет два аспекта: стереохимический и кристаллоструктурный. В рамках первого обсуждаются величины кратчайших межатомных расстояний и значения валентных углов. При этом пользуются понятиями координационного числа (число ближайших соседей данного атома) и координационного многогранника. Для атомов многих элементов, склонных к ковалентному характеру связи, типичны определённые координационные числа и координационные многогранники, что обусловлено направленностью ковалентных связей. Так, атом Be, за редким исключением, имеет координационное число 4 (тетраэдр); для атома Cd характерно наличие шести ближайших соседей, расположенных по октаэдру; для двухвалентного Pd – четырёх, занимающих вершины квадрата (например, в структуре PdCl_2). Для объяснения подобных закономерностей обычно используются методы квантовой механики. Кристаллоструктурный аспект включает в себя исследование относительного расположения фрагментов структуры (и одноатомных ионов) в пространстве кристаллического вещества. В случае молекулярных кристаллов исследуется укладка молекул. Причины образо-

вания той или иной кристаллической структуры определяются общим принципом термодинамики: наиболее устойчива структура, которая при данном давлении и данной температуре имеет минимальную свободную энергию. Приближённые расчёты свободной энергии и предсказание наиболее выгодной структуры возможны пока лишь для сравнительно простых случаев, причём точность расчёта значительно ниже точности эксперимента.

В области исследований зависимости свойств кристаллов от их строения кристаллохимия пересекается с кристаллофизикой и физикой твёрдого тела.

Кристалличность. Форма вещества, в котором кристаллы (один или более) преобладают в противоположность стекловидному или аморфному состоянию.

Кристаллическая решетка. (1) Пространственное периодическое расположение атомов или ионов в кристалле. (2) Вспомогательный геометрический образ, вводимый для анализа строения кристалла. Решётка имеет сходство с канвой или сеткой, что даёт основание называть точки решётки узлами, т.е. точки кристаллической решетки, в которых расположены атомы или ионы, называются узлами кристаллической решетки. В зависимости от типов химической связи между узлами различают следующие типы решёток: *ионные, атомные, молекулярные, металлические*.

Решёткой является совокупность точек (атомов), которые возникают из отдельной, произвольно выбранной точки кристалла под действием группы трансляции. Это расположение замечательно тем, что относительно каждой точки все остальные расположены совершенно одинаково. Применение к решётке в целом любой из присущих ей трансляций приводит к её параллельному переносу и совмещению. Для удобства анализа обычно точки решётки совмещают с центрами каких-либо атомов из числа входящих в кристалл либо с центрами молекул.

Существует огромное число кристаллических структур. Их объединяет главное свойство кристаллического состояния вещества – закономерное положение атомов в кристаллической решётке. Одно и то же вещество может кристаллизоваться в разных кристаллических решётках и обладать весьма различными свойствами (классический пример – графит и алмаз). В случае простых веществ это явление называется аллотропией, в общем случае любых химических соединений – полиморфизмом. В то же время разные вещества могут образовывать однотипные, или изоморфные, решётки, как, например, решётки многих металлов: меди, алюминия, серебра, золота. Иногда происходит замещение атомов в кристаллической решётке на атомы другого химического элемента с образованием твёрдого раствора.

Кристаллическая система. Одна из семи групп, составляющих все кристаллические системы: триклинная, моноклинная, орторомбическая, гексагональная, ромбоэдрическая, тетрагональная и кубическая. Все кристаллические структуры описываются 14 решётками Браве (табл. 7), число которых ограничивается симметрией.

Решетка Браве (Система трансляций Браве) – набор элементарных трансляций или трансляционная группа, посредством которых может быть получена вся бесконечная кристаллическая решётка. Решетка Браве является математической моделью, отражающей трансляционную симметрию кристалла. В общем случае решетка Браве не совпадает с реальным кристаллом, а узлы не соответствуют атомам. Поэтому следует отличать кристаллическую решетку и решетку Браве.

Критическая температура. Символ – T_k , единица – К. Температура критического состояния вещества, когда отсутствует различие между жидким и газообразным состояниями вещества, исчезает граница раздела фаз. В однокомпонентной системе при T_k и p_k обращаются в нуль значения изменения энтальпии парообразования и коэффициент поверхностного натяжения, обращаются в бесконечность теплоемкости C_p и C_v и коэффициент теплопроводности λ .

Критическая точка. Сочетание значений температуры T_k и давления P_k (или, что эквивалентно, молярного объёма V_k), при которых исчезает различие в свойствах жидкой и газообразной фаз вещества.

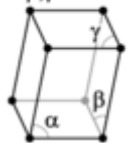

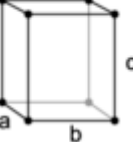
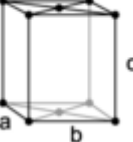
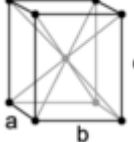
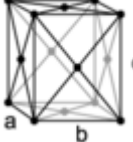
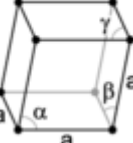
Критическая температура фазового перехода – значение температуры в критической точке. При температуре выше критической температуры газ невозможно сконденсировать ни при каком давлении.


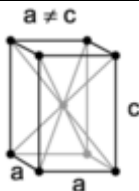

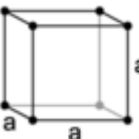
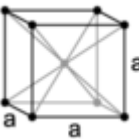
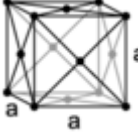
Физическое значение. В критической точке плотность жидкости и её насыщенного пара становятся равны, а поверхностное натяжение жидкости падает до нуля, потому исчезает граница раздела фаз жидкость – пар.

Для смеси веществ критическая температура не является постоянной величиной и может быть представлена пространственной кривой (зависящей от пропорции составляющих компонентов), крайними точками которой являются критические температуры чистых веществ – компонентов рассматриваемой смеси.

Таблица 7

Решетки Браве

Сингония	Тип решетки			
	Примитивная	Базоцентрированная	Объемноцентрированная	Гранецентрированная
Триклинная	$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ 			
Моноклинная	$\alpha \neq 90^\circ$ $\beta, \gamma = 90^\circ$ 	$\alpha \neq 90^\circ$ $\beta, \gamma = 90^\circ$ 		
Ромбическая	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 
Тригональная (ромбоэдрическая)	$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ 			

Сингония	Тип решетки			
	Примитивная	Базоцентрированная	Объемноцентрированная	Гранецентрированная
Тетрагональная				
Гексагональная				
Кубическая				

Критической точке на диаграмме состояния вещества соответствуют предельные точки на кривых равновесия фаз, в окрестностях точки фазовое равновесие нарушается, происходит потеря термодинамической устойчивости по плотности вещества. По одну сторону от критической точки вещество однородно (обычно при $T > T_K$), а по другую – разделяется на жидкость и пар.

В окрестностях точки наблюдаются критические явления: из-за роста характеристических размеров флуктуаций плотности резко усиливается рассеяние света при прохождении через вещество – при достижении размеров флуктуаций порядков сотен нанометров, т. е. длин волн света, вещество становится непрозрачным – наблюдается его критическая опалесценция. Рост флуктуаций приводит также к усилению поглощения звука и росту его дисперсии, изменению характера броуновского движения, аномалиям вязкости, теплопроводности, замедлению установления теплового равновесия и т. п.

На типичной фазовой диаграмме (рис. 64) граница между жидкой и газообразной фазой изображена в виде кривой, начинающейся в тройной точке и заканчивающейся в критической точке. Примеры значений критических точек для индивидуальных веществ приведены в табл. 8.

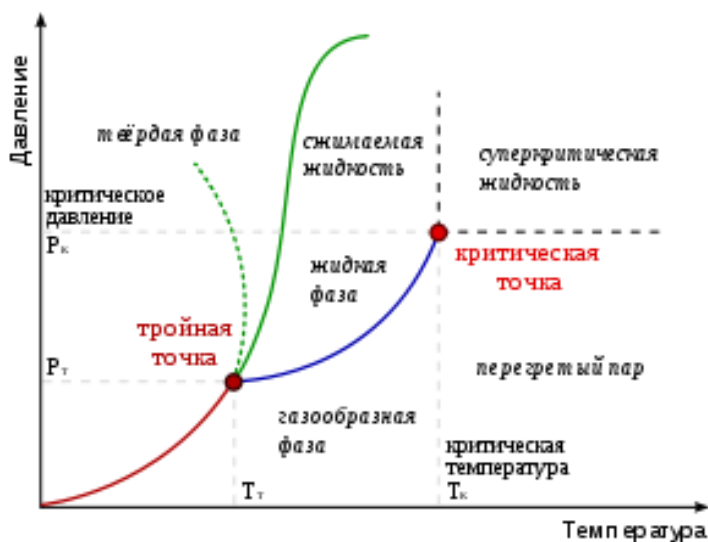


Рис. 64. Фазовая диаграмма с критической точкой

Критические точки существуют не только для чистых веществ, но и, в некоторых случаях, для их смесей. Примеры таких смесей представлены на рис. 42, б, в, г.

Таблица 8

Параметры критических точек некоторых веществ

Вещество	T_k	P_k	V_k
Единицы	Кельвины	Атмосферы	см ³ /моль
Водород	33,0	12,8	61,8
Кислород	154,8	50,1	74,4
Этанол	516,3	63,0	167
Диоксид углерода	304,2	72,9	94,0
Вода	647	218,3	56
Фтор	144,3		
Хлор	416,95		
Бром	588		
Йод	819		

Курнаков Николай Семенович – основатель физико-химического анализа. (24.11(6.12).1860–19.03.1941). Выдающийся русский физикохимик, академик (1913), заслуженный деятель науки РСФСР (1940). Н.С. Курнаков – один из организаторов и заместитель председателя Комиссии по изучению естественных производительных сил России при АН (1915–1926). Директор научно-исследовательских

учреждений АН СССР: института физико-химического анализа, организованного по инициативе Курнакова (с 1918 г.), лаборатории общей химии (с 1920 г.), института по изучению платины и др. благородных металлов (с 1922 г.) и института общей и неорганической химии, образовавшегося путем объединения в 1934 г. этих трёх учреждений (с 1944 г. носящего имя Курнакова). В 1919–1927 гг. – директор Государственного института прикладной химии, в 1930–1934 – председатель Химической ассоциации АН СССР.

По окончании Петербургского горного института (1882 г.) Н.С. Курнаков преподавал там же (с 1893 г. – профессор). Материал, собранный во время посещения соляных промыслов Германии и Австрии в 1883–1884 гг., лег в основу его диссертации «Испарительные системы соляных варниц» для получения звания адъюнкта по кафедре металлургии и галургии и пробирного искусства. Защита состоялась 5 января 1885 г., Курнакову было присвоено научное звание адъюнкта. Следующая диссертация Н.С. Курнакова «О сложных металлических основаниях» (1893 г.) обобщала результаты, полученные им при изучении химии комплексных соединений.

В 1902–1930 гг. профессор Петербургского (Ленинградского) политехнического института. В громадном химическом павильоне этого института под руководством Н.С. Курнакова была организована лаборатория общей химии, которая, по замыслу, должна была заниматься преимущественно исследованием сплавов.

Изобретение Н.С. Курнаковым самопишущего *пирометра* (1903) явилось крупным усовершенствованием методики термического анализа. Свою статью «Новая форма регистрирующего пирометра» (1904) Н.С. Курнаков начинает такими словами: «Приложение физико-химических методов для исследования металлических сплавов, силикатов и т. п. веществ вызывает потребность в более точном измерении высоких температур. Расширение наших сведений в этой области тесно связано с изучением разнообразных термических превращений, свойственных жидкому и твердому (кристаллическому) состояниям». Так Курнаков сформулировал задачу усовершенствования термических из-

мерений, которую он сам успешно и решил. Вместо громоздкого прибора Робертс-Аустена он предлагает легкий, компактный барабанный регистрирующий прибор с *автоматической* записью наблюдений. «Такого рода аппарат вполне заменяет самого усердного наблюдателя и позволяет улавливать явления, которые по своей непродолжительности ускользают от непосредственного исследования».

Совместно с С.Ф. Жемчужным установил зависимости между составом двойных систем и их свойствами – электропроводностью (1906), твёрдостью (1908), давлением истечения (1908–1913) и др. Изучая вязкость двойных жидких смесей, Н.С. Курнаков и С.Ф. Жемчужный нашли, что образование определённого соединения в однородной среде выражается появлением *сингулярной точки* на диаграмме состав – свойство (1912). Это позволило различать химические соединения *постоянного и переменного состава* (*Дальтони́ды и бертолли́ды*). Н.С. Курнаков и его сотрудники открыли ряд бертоллидов в металлических системах, а также обнаружили образование дальтони́дов при превращениях *твёрдых растворов* золота и меди (1914) и других систем.

Многочисленные экспериментальные данные, полученные им совместно с учениками, все больше убеждали его, что совокупность различных физических методов исследования природы гетерогенных систем образует общий метод, названный им физико-химическим анализом. *Физико-химический анализ, по Н.С. Курнакову, – отдел общей химии, изучающий различные равновесные системы, образованные двумя или большим числом компонентов, посредством физических и геометрических методов.*

Впервые термин «физико-химический анализ» появился в 1913 г. в статье Н.С. Курнакова и С.Ф. Жемчужного «Давление истечения и твердость пластических тел». В ней мы читаем: «Совместной, непрерывной работой теории и эксперимента на наших глазах раскрывается новая пограничная область химического знания, которая имеет целью определение химической природы одно- и поликомпонентных систем, на основании изучения соотношений между составом и физико-химическими свойствами. Эту область можно назвать *физико-*

химическим анализом.» (Курнаков Н.С., Жемчужный С.Ф. Давление истечения и твердость пластических тел // Курнаков Н.С. Избр. тр. – Т. 1. – М., 1960. – С. 217–269).

Исследования Н.С. Курнакова способствовали возникновению и развитию новых производств: аффинажа платиновых металлов, выплавки алюминия и магния, лёгких сплавов, сплавов высокого электрического сопротивления, производств калийной промышленности, минеральных удобрений. Н.С. Курнаков создал большую школу химиков и металлургов. Награжден Большой премией им. Д.И. Менделеева (1924), премией им. В.И. Ленина (1928), Государственной премией СССР (1941), орденом Трудового Красного Знамени.

Л

Ликвация. От лат. *liquatio* – «разжижение, плавление». В металлургии сегрегация (от лат. *segregatio* – «отделение»), неоднородность химического состава сплавов, возникающая при их кристаллизации. Особое значение имеет ликвация в стали, впервые обнаруженная русскими металлургами Н.В. Калакуцким и А.С. Лавровым в 1866 г.

Ликвация возникает в результате того, что сплавы, в отличие от чистых металлов, кристаллизуются не при одной температуре, а в интервале температур. При этом состав кристаллов, образующихся в начале затвердевания, может существенно отличаться от состава последних порций кристаллизующегося маточного раствора. Чем шире температурный интервал кристаллизации сплава, тем большее развитие получает ликвация, причём наибольшую склонность к ней проявляют те компоненты сплава, которые наиболее сильно влияют на ширину интервала кристаллизации (для стали, например, сера, кислород, фосфор, углерод). Ликвация оказывает, как правило, негативное влияние на качество металла, т. к. приводит к неравномерности его свойств.

Различают дендритную ликвацию, которая проявляется в микроразделах сплава, близких к размеру зёрен, и зональную ликвацию, наблюдаемую во всём объёме слитка. Дендритная ликвация выражается в том, что оси дендритных кристаллов отличаются по химическому

составу от межосных пространств. Этот вид ликвации может быть в значительной степени устранён при длительном отжиге металла (так называемая гомогенизация) в результате диффузии примесей. Зональная ликвация выражается в наличии в слитке нескольких зон с различным химическим составом, которые в зависимости от характера отклонений от среднего состава сплава называются зонами положительной или отрицательной ликвации. Различают осевую и внеосевую ликвацию. Для уменьшения зональной ликвации ограничивают размеры слитков, а также применяют специальные металлургические процессы: непрерывную разливку, переплав в водоохлаждаемом кристаллизаторе (электрошлаковый или вакуумный) и т. п.

Ликвидус. От лат. liquidus – «жидкий». Геометрическое место точек, отвечающее температурам начала равновесной кристаллизации при охлаждении или конца плавления при нагревании растворов или сплавов на фазовой диаграмме для различных составов системы. Выше температуры ликвидуса система полностью жидкая, т.е. это самая низкая температура, при которой сплав находится в жидком состоянии. Иными словами, это температура, при которой в равновесных условиях выпадает первый кристалл. Хотя при понижении температуры будет выпадать всё больше кристаллов, возможно получение однородного вещества при $T < T_L$ путём достаточно быстрого охлаждения, т.е. с помощью кинетического ингибирования процесса кристаллизации. Также используются термины *линия солидуса* (для двойных систем), *поверхность солидуса* (для тройных систем).

М

Макроструктура. Графическое представление поверхности подготовленного образца при увеличении, не превышающем $\times 25$. При использовании фотографирования называется макрофотографией.

Масса. Символ m , единица – кг. Физическая величина, являющаяся мерой его инерционных и гравитационных свойств.

Массовая концентрация вещества. Символ – ρ , единица – г/л. Равна массе растворенного вещества X, деленной на объем раствора (V_p):

$$\rho_x = m_x / V_p.$$

Массовая доля растворенного вещества. Символ – ω , безразмерная величина. Равна отношению массы растворенного вещества X к массе раствора (m_p):

$$\omega_x = m_x / m_p.$$

Если известны плотность ρ и объем раствора V_p , то

$$\omega_x = \rho_x / \rho_p.$$

Масса атома. Символ – m_a , единица – а.е.м. Масса, измеряемая в относительных единицах – атомных единицах массы; 1 а.е.м. = 1/12 массы атома изотопа углерода $^{12}_6\text{C}$. Атом изотопа $^{12}_6\text{C}$ имеет массу, точно равную 12 а.е.м. В атомных единицах массы измеряют массы молекул, атомных ядер и элементарных частиц:

$$1 \text{ а.е.м.} = 1,66057 \cdot 10^{-27} \text{ кг.}$$

Дефект массы ядра (символ $\Delta m_{\text{я}}$, единица – а.е.м.) – это разность между суммарной массой составляющих ядро протонов и нейтронов и массой ядра:

$$\Delta m_{\text{я}} = Z m_p + (A - Z) m_n - m_{\text{я}}.$$

Эта масса теряется в форме энергии $\Delta E = \Delta m_{\text{я}} c^2$ при образовании ядра. Например, значение $\Delta m_{\text{я}}(\text{He}) = 0,0304$ а.е.м. Отвечающая этому дефекту массы энергия образования 1 моля ядер ^4He из индивидуальных протонов и нейтронов равна $2,72 \cdot 10^{12}$ Дж.

Матрица. Совокупность чисел (элементов матрицы), расположенных в определенном порядке в виде таблицы, состоящей из строк и столбцов:

$$\begin{array}{cccc} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{m1} & a_{m2} & \dots & a_{mn} \end{array}$$

Простейшей матрицей, изображающей фигуру составов, является *матрица смежности (инцидентности)*. Для фигуры, проекция которой изображена на рис. 65, матрица имеет вид, приведенный в табл. 9.

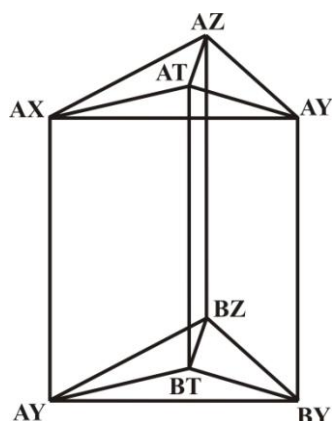


Рис. 65. Проекция
восьмивершинника –
фигуры составов
пятикомпонентной
взаимной системы
 $A, B \parallel X, Y, Z, T$

Таблица 9

Матрица смежности системы $A, B \parallel X, Y, Z, T$

Вещество	AX	AY	AZ	AT	BX	BY	BZ	BT
AX	1	1	1	1	1	0	0	0
AY	1	1	1	1	0	1	0	0
AZ	1	1	1	1	0	0	1	0
AT	1	1	1	1	0	0	0	1
BX	1	0	0	0	1	1	1	1
BY	0	1	0	0	1	1	1	1
BZ	0	0	1	0	1	1	1	1
BT	0	0	0	1	1	1	1	1

Матрица инцидентности графа – это матрица, значения элементов которой характеризуются инцидентностью соответствующих вершин графа (по вертикали) и его рёбер (по горизонтали). Для неориентированного графа элемент принимает значение 1, если соответствующие ему вершина и ребро инцидентны. Для ориентированного графа элемент принимает значение 1, если инцидентная вершина является началом ребра, значение -1 , если инцидентная вершина является концом ребра; в остальных случаях (в том числе и для петель) значению элемента присваивается 0.

Единицей обозначено ребро, соединяющее вершины (соли) в фигуре составов (считается, что каждая вершина смежна сама с собой). Нуль означает отсутствие смежности. Такие матрицы используют только для разбиения.

В других матрицах, применяемых в физико-химическом анализе, помимо фигуры составов кодируются и реакции обмена, протекающие в системе, и получающиеся продукты. А также определенные термодинамические соотношения. Так, матрица, называемая табли-

цей индексов вершин, содержит информацию о том, сколько раз каждая соль образуется в данной системе по реакциям обмена. В ней состав выражен не солями, а ионами, и соль прочитывается на пересечении строки и столбца:

Элемент	X	Y	Z	T
A	0	1	2	3
B	3	2	1	0

В приведенной матрице, составленной для пятикомпонентной взаимной системы из 8 солей A,B||X,Y,Z,T, соль AY, например, является продуктом одной реакции обмена (1), а соль BT – нестабильная (0), т.е. в любой реакции будет не продуктом, а исходным веществом.

В матрицах взаимных пар солей цифры (1 и 0) свидетельствуют о стабильности или нестабильности той или иной пары солей. Соли, образующиеся по реакции обмена, обозначены единицей. Число единиц указывает на число реакций обмена в системе:

Вещество	BX	BY	BZ
AX	0	1	1
AY	0	0	1
AZ	0	0	0

Международная система единиц СИ. СИ – Система Интернациональная.

В 1960 г. XI Генеральная конференция по мерам и весам приняла стандарт, который впервые получил название «Международная система единиц (СИ)». В 1971 г. XIV Генеральная конференция по мерам и весам внесла изменения в СИ, добавив, в частности, единицу количества вещества (моль).

СИ определяет *7 основных единиц физических величин*: ед. длины – метр; ед. массы – килограмм; ед. времени – секунда; ед. силы электрического тока – ампер; ед. термодинамической температуры – кельвин; ед. силы света – кандела; ед. количества вещества – моль. В СССР была введена с 01.01.1963, ГОСТ 9867-61. Сейчас это ГОСТ 8.417-2002 (Единицы величин).

Достоинством международной системы единиц является согласованность производных единиц, которые образуются по уравнениям, не содержащим коэффициентов пропорциональности (когерентность СИ). Это значительно облегчает расчёты в СИ, поскольку позволяет игнорировать различные коэффициенты, зависящие от выбора единиц измерения.

Метастабильный. Метастабильный материал не очень устойчив к небольшим изменениям внешних условий, но кинетически стабилизирован или быстродействующим охлаждением, или некоторыми молекулярными характеристиками, например чрезвычайно высокой вязкостью полимеров.

Метатектическое равновесие. С греч. дословно «плавящийся после». Равновесие кристаллов одной твердой фазы с жидкостью и кристаллами другой твердой фазы, где твердые фазы могут быть граничными растворами на основе разных модификаций полиморфного компонента (системы Fe–Zr, Mn–Cu и др.) или промежуточными фазами (системы Cu–Sn, Ag–Li и др.). В метатектическом равновесии участвуют кристаллы твердой фазы, которые оплавляются после того, как они выделились из жидкости при более высоких температурах.

Для диаграммы состояния, изображенной на рис. 66, метатектическое равновесие записывается как $\beta_m \xleftarrow{t_m} Ж_n + \alpha_a$, где β_m - и α_a – соответственно граничные растворы на основе высоко- и низкотемпературных β и α полиморфных модификаций компонента А.

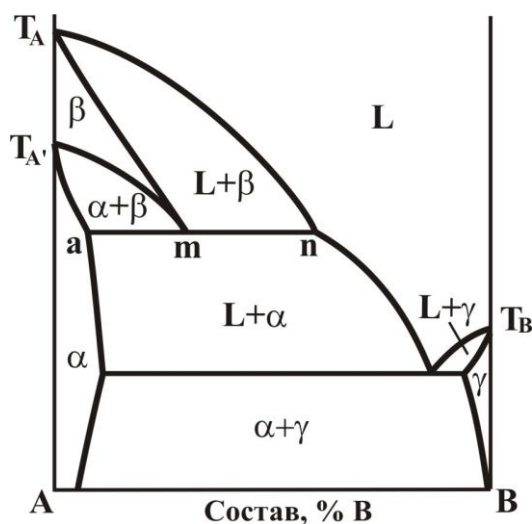


Рис. 66. Диаграмма состояния с метатектическим равновесием

В сплавах, расположенных по составу между точками a и n , метатектическая реакция при охлаждении с высоких температур заключается в оплавлении ранее выпавших β_m -кристаллов с одновременным образованием новых α_a -кристаллов или $\beta_m \xrightarrow{t_m} \text{Ж}_n + \alpha_a$.

Микропримесь. Это примесь в состоянии предельного содержания в веществе или в растворе.

Микроструктурный анализ. Метод микроструктуры основывается на визуальном наблюдении под микроскопом микроструктуры сплавов в отраженном или проходящем свете в зависимости от природы изучаемых систем. Микроструктурный анализ применяют для качественного распознавания фазности сплава (по цвету), определяя последовательности кристаллохимических фаз, выявления граней гомогенности отдельных фаз и определения размеров их зерен.

Если кристаллы непрозрачны (металлы и многие их оксиды и др.), наблюдения проводят в отраженном свете с помощью металлографического микроскопа.

Для этого исследуемый образец доводят до полного затвердевания и «отжигают», т.е. выдерживают длительное время, от нескольких часов до многих месяцев, при соответствующей температуре для установления равновесия в системе. Отжиг производится при такой температуре, при которой подвижность частиц достаточно велика. По истечении установленного времени сплавы закаляют – быстро охлаждают, чтобы сохранить их структуру, отвечающую температуре отжига.

Многовариантное равновесие. Равновесие системы, число термодинамических степеней свободы которой равно трем и более.

Модуль упругости (модуль Юнга). Символ – E , единица – Па. Определяют из соотношения (закон Гука):

$$\sigma = E\varepsilon,$$

где ε – относительное продольное растяжение или сжатие кристалла; σ – механическое нормальное напряжение, Па.

Моль. См. *Один моль*.

Молярная масса вещества. Символ – M , единица – г/моль, кг/моль. Это масса m_X вещества X , деленная на количество n_X вещества X :

$$M_X = m_X / n_X.$$

Молярная масса эквивалентов вещества. Символ – $M_{\text{эк}}$, единица – кг/моль или г/моль. Это отношение массы вещества X (m_X) к количеству вещества X эквивалентов ($n_{\text{эк}}(X)$):

$$M_{\text{эк}}(X) = \frac{m_X}{n_{\text{эк}}(X)}.$$

Молярная концентрация вещества (Концентрация количества вещества). Символ – c , единица – моль/м³ или моль/л. Представляет собой отношение количества n_X растворенного вещества X к объему раствора:

$$c_X = n_X / V_p,$$

где n_X – количество растворенного вещества X ; V_p – объем раствора; m_X – массы вещества X ; M_X – молярная масса вещества X .

Молярная концентрация эквивалентов вещества. Символ – $c_{\text{эк}}$, единица – моль/м³ или моль/л. Равна отношению количества эквивалентов $n_{\text{эк}}(X)$ растворенного вещества X к объему раствора V_p :

$$c_{\text{эк}}(X) = \frac{n_{\text{эк}}(X)}{V_p} = \frac{m_X}{V_p M_X}.$$

где z_X – число эквивалентности вещества X . Сокращенное обозначение единицы молярной концентрации эквивалентов вещества «н», н = моль/л.

Моляльность вещества в растворе. Символ – c_m , единица – моль/кг. Это количество n_X растворенного вещества X , деленное на массу m_s растворителя:

$$c_m(X) = n_X / m_s.$$

Сокращенное обозначение единицы моляльности моль/кг = M_n .

Молярная доля растворенного вещества. Символ – x , безразмерная величина. Равна отношению количества n_X этого вещества X к суммарному количеству всех веществ, входящих в состав раствора, включая растворитель:

$$x = \frac{n_X}{\sum n_i}, \quad \text{где } \sum n_i = n_1 + n_2 + \dots + n_i + \dots + n_N.$$

Сумма молярных долей всех веществ раствора равна единице.

Моновариантное равновесие. Равновесие системы, число термодинамических степеней свободы которой равно 1.

Моновариантный разрез. Любое сечение в системе, проходящее поле (объём) первично кристаллизующегося компонента через его полюс и точку на одной из моновариантных кривых.

Монокристалл. Отдельный однородный кристалл, имеющий непрерывную кристаллическую решётку и характеризующийся анизотропией свойств. Внешняя форма монокристалла обусловлена его атомно-кристаллической структурой и условиями кристаллизации. Часто монокристалл приобретает хорошо выраженную естественную огранку, в неравновесных условиях кристаллизации огранка проявляется слабо. Примерами огранённых природных монокристаллов могут служить монокристаллы кварца, каменной соли, исландского шпата, алмаза, топаза. От монокристалла отличают поликристаллы и поликристаллические агрегаты, состоящие из множества различно ориентированных мелких монокристаллов. Большое промышленное значение имеют монокристаллы полупроводниковых и диэлектрических материалов, выращиваемые в специальных условиях. В частности, монокристаллы кремния являются основой современной твердотельной электроники.

Монокристаллы ценны как материалы, обладающие особыми физическими свойствами. Например, алмаз и боразон предельно тверды, флюорит прозрачен для широкого диапазона длин волн, кварц – пьезо-

электрик. Монокристаллы способны менять свои свойства под влиянием внешних воздействий (света, механических напряжений, электрических и магнитного полей, радиации, температуры, давления). Поэтому изделия и элементы, изготовленные из монокристаллов, применяются в качестве различных преобразователей в радиоэлектронике, квантовой электронике, акустике, вычислительной технике и др. Первоначально в технике использовались природные монокристаллы, однако их запасы ограничены, а качество не всегда достаточно высоко. В то же время многие ценные свойства были найдены только у синтетических кристаллов. Поэтому появилась необходимость искусственного выращивания монокристаллов. Исходное вещество для выращивания монокристаллов может быть в твёрдом (в частности, порошкообразном), жидком (расплавы и растворы) и газообразном состояниях.

Моноэктическое равновесие. Изотермическая обратимая фазовая реакция в двухкомпонентной системе, в которой жидкость при охлаждении разлагается с образованием второй жидкости другого состава и твердой фазы.

Монотропизм (Монотропия). Способность твердых веществ существовать в двух или более формах (кристаллических структурах), при которой форма является устойчивой к изменениям при всех температурах и давлениях. Феррит и мартенсит – пара монотропиков при температурах ниже температуры, при которой, например, в сталях начинается формироваться аустенит. Модификации углерода – графит и алмаз – монотропны, причем стабильной является форма графита.

Монотропный переход. Превращение твердых фаз, которое самопроизвольно может протекать лишь в одном направлении. Примерами монотропных фазовых переходов являются превращения α -бензофенона в β -бензофенон, неустойчивых модификаций мышьяка и сурьмы в устойчивые модификации. Белая форма фосфора может превращаться в красную почти при любой температуре. При температурах

ниже 200°C процесс протекает очень медленно, но его можно ускорить с помощью катализатора, например йода. Обратный же переход красного фосфора в белый невозможен без образования промежуточной газовой фазы. Красная форма стабильна во всем диапазоне температур, где она находится в твердом состоянии, тогда как белая нестабильна при любой температуре (метастабильна). Переход из нестабильной формы в стабильную в принципе возможен при любой температуре, а обратный – нет, т.е. определенная точка перехода отсутствует.

Морфология. Характерные очертания, форма, фактура или контуры кристаллов, зерен или частиц материалов, обычно при микроскопическом масштабе.

Н

Нонвариантное равновесие (Безвариантное равновесие). Равновесие системы, число термодинамических степеней свободы которой равно нулю.

Нонвариантный разрез. Особое сечение системы, проходящее через поле (объем) и полюс первично кристаллизующегося компонента таким образом, чтобы после его выделения происходил процесс неонвариантного равновесия. Нонвариантный разрез – носитель неонвариантной точки.

Нормальные условия. Давление в 1 атм (101 325 Па) и температура 273,15 К или 0°C, при которых молярный объем газа $V_0 = 0,022414 \text{ м}^3/\text{моль}$. Нормальное ускорение свободного падения принимают равным $9,80665 \text{ м/с}^2$.

О

Образец. Исследуемое вещество независимо от того, является оно чистым или находится в смеси с растворителем (наполнителем).

В термогравиметрии (ТГ) обычно используются чистые образцы без растворителя или наполнителя, а при одновременном применении термогравиметрии (ТГ) и дифференциального термического анализа (ДТА) могут быть использованы образцы в виде смесей.

Объем. Символ – V , единица – м^3 , см^3 . Название такой единицы объема, как литр ($1 \text{ л} = 10^{-3} \cdot \text{м}^3$), рассматривается как специальное название кубического дециметра (дм^3). Аналогично название единицы объема миллилитр (мл) является специальным названием кубического сантиметра (см^3). С 1964 г. единица объема 1 л приравнена к единице объема 1 дм^3 . При очень точных измерениях следует применять соотношение: $1 \text{ л} = 1,000028 \text{ дм}^3$.

Молярный объем (символ V_n , единица – $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$) – объем 1 моль вещества X. Равен объему вещества X, деленному на количество вещества:

$$V_n = V_X/n_X.$$

Для идеального газа значение $V_n = 22,414 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ (1 атм, 0°C).

Удельный объем (символ V_m , единица – $\text{м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$; $\text{л} \cdot \text{кг}^{-1}$; $\text{мл} \cdot \text{г}^{-1}$) равен объему вещества X, деленному на его массу m_X :

$$V_m = V_X/m_X.$$

Удельный объем – величина, обратная плотности ($V_m = 1/\rho_X$).

Объем эквивалентов газообразного вещества. Символ – $V_{\text{эк}}$, единица – $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$. Объем данного газа V_X , деленный на количество вещества эквивалентов X ($n_{\text{эк}}(X)$):

$$V_{\text{эк}}(X) = V_X/n_{\text{эк}}(X).$$

Для газов, условно принимаемых за идеальные, $n_X = V_X/V_n$, где V_n – $22,414 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ при нормальных условиях:

$$V_{\text{эк}}(X) = 22,414/z_X,$$

где z_X – число эквивалентности вещества X.

Объемная доля растворенного вещества. Символ – φ , безразмерная величина. Равна отношению объема V_X растворенного вещества X к объему раствора V_p :

$$\varphi_X = V_X / V_p.$$

Один моль. Это такое количество вещества, которое содержит столько формульных единиц (ФЕ), сколько атомов содержится в 0,012 кг изотопа углерода $^{12}_6\text{C}$. Число атомов в 12 г углерода $^{12}_6\text{C}$ равно постоянной Авогадро $N_A = 6,0221 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$.

Основной компонент. Вещество, содержание которого в равновесной системе «вещество – примесь» является наибольшим, условно $0,50 \leq \omega_X \leq 1,00$.

Относительная атомная масса элемента. Символ – A_r , безразмерная величина. Это средняя масса атома элемента в природном изотопном составе, отнесенная к 1/12 массе атома углерода $^{12}_6\text{C}$.

Относительная молекулярная масса. Символ – M_r , безразмерная величина. Это отношение средней массы вещества определенного формульного состава, включающего атомы отдельных элементов в их природном изотопном составе, к 1/12 массы атома углерода $^{12}_6\text{C}$.

Относительная вязкость. Символ – $\eta_{от}$, безразмерная величина. Равна отношению коэффициента вязкости раствора или исследуемой жидкости к значению η_X чистого растворителя или жидкости с известным значением η_X :

$$\eta_{от} = \frac{\eta}{\eta_X}.$$

Обычно в качестве жидкости с известным значением η_X применяют воду: $\eta_{H_2O} = 1,009 \text{ сП} = 1,009 \cdot 10^{-2} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

См. также *Вязкость*.

Относительное удлинение кристаллического вещества. Символ – ε , безразмерная величина. Физическая величина, равная отношению абсолютного удлинения кристалла $\Delta l = l - l_0$ к первоначальной его длине l_0 : $\varepsilon_x = \Delta l / l_0$.

Относительное удлинение является мерой деформации кристалла вещества X.

II

Параметры состояния (Термодинамические параметры, Термодинамические переменные). Физические величины, характеризующие состояние термодинамической системы в условиях термодинамического равновесия. Различают *экстенсивные параметры состояния* (обобщенные координаты, или факторы емкости), пропорциональные массе (или объёму) системы, и *интенсивные параметры состояния* (обобщенные силы, факторы интенсивности), не зависящие от массы системы.

Экстенсивные параметры состояния – внутренняя энергия U , энтропия S , энтальпия H , энергия Гиббса G и др.

Интенсивные параметры состояния – температура T , давление p , концентрации компонентов, их химические потенциалы, напряженности электрического и магнитного полей и т. п.

Значение экстенсивного параметра состояния для системы равно сумме его значений по всем элементам системы (подсистемам), т.е. экстенсивные параметры состояния обладают свойством аддитивности. Отнесение экстенсивного параметра состояния к единице массы или 1 молю вещества придает ему свойство интенсивного параметра состояния, называется удельной или молярной величиной соответственно. Интенсивные параметры состояния могут иметь одно и то же значение во всей системе или изменяться от точки к точке, эти величины неаддитивны, значение интенсивного параметра состояния не стремится к нулю при уменьшении размеров системы.

Между параметрами состояния системы существуют функциональные связи, поэтому не все параметры состояния являются взаимно независимыми. Выбор независимых параметров состояния, определяющих состояние системы и значения всех остальных параметров состояния, неоднозначен. В физической химии в качестве независимых параметров состояния при отсутствии химических реакций в системе чаще всего выбирают интенсивные параметры состояния – концентрации компонентов (числа молей n_1, n_2, \dots, n_k , отнесенные к единице объема), температуру T и давление p (или T и удельный объем V). Связь между $T, p, V, n_1, n_2, \dots, n_k$ устанавливается посредством уравнения состояния, которое позволяет переходить от одного набора параметров состояния к другому. Так, уравнение Клапейрона-Менделеева, связывающее T, p и V , описывает состояние идеального газа.

Исключительно важную роль в термодинамике растворов играют параметры состояния – парциальные молярные величины. Для многофазных многокомпонентных систем, включая системы с химическими реакциями, число независимых параметров состояния можно установить с помощью правила фаз Гиббса.

Парахор. Символ – P , единица – $\text{Дж}^{1/4} \cdot \text{м}^{5/2} \cdot \text{моль}^{-1}$. Эмпирическая константа органического вещества, определяемая его строением и не зависящая от температуры. Определяют парахор из соотношения:

$$P = M_x \frac{\sigma^4}{\rho_{ж} T \rho_n}$$

где M_x – молярная масса вещества, $\text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$; σ – коэффициент поверхностного натяжения жидкости, находящейся в равновесии с паром, $\text{Дж} \cdot \text{м}^{-2}$; $\rho_{ж}$ и ρ_n – соответственно плотности жидкости и ее насыщенного пара, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$.

Например, значения P для SCl_2O_2 , SCl_2O и CCl_2O равны соответственно 195,3; 174,5 и 161,6 $\text{Дж}^{1/4} \cdot \text{м}^{5/2} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Первичные химические источники тока (ХИТ). См. *Химический источник тока*.

Первое начало термодинамики. Один из трёх основных законов термодинамики, представляет собой закон сохранения энергии для немеханических процессов, сопровождающихся тепловыми явлениями. В соответствии с первым началом термодинамики термодинамическая система характеризуется функцией состояния – внутренней энергией U , изменения которой ΔU могут происходить только в результате подвода или отвода энергии из окружающей среды в форме теплоты, работы или в результате переноса некоторого количества вещества. Другими словами, термодинамическая система может совершать работу только за счёт своей внутренней энергии или каких-либо внешних источников энергии. Первое начало термодинамики обосновывает невозможность существования вечного двигателя первого рода, который совершал бы работу, не черпая энергию из каких-либо внешних источников.

При сообщении термодинамической системе некоторого количества теплоты Q в общем случае изменяется её внутренняя энергия на ΔU , и система совершает работу A :

$$Q = \Delta U + A,$$

причём изменение внутренней энергии не зависит от условий проведения процесса, а определяется только исходным и конечным состояниями системы $\Delta U = Q - A$. Необходимо заметить, что значения Q и A зависят от условий проведения процесса.

Первое начало термодинамики было сформулировано в 1842 г. немецким естествоиспытателем и врачом Р. Майером (Robert Mayer), экспериментально проверено английским физиком Дж.П. Джоулем (J.P. Joule) и завершено немецким физиком Г.Л.Ф. Гельмгольцем (Helmholtz Hermann Ludwig Ferdinand) в 1847 г.

См. также *Второе начало термодинамики*, *Третье начало термодинамики*, *Энергия Гельмгольца*.

Переохлаждение. Охлаждение вещества ниже температуры, при которой обычно происходит изменение состояния; например, охлаж-

дение жидкости ниже точки начала кристаллизации без кристаллизации. Это приводит к *метастабильному состоянию*.

Перитектика. Жидкий раствор, способный находиться при данном давлении в равновесии с двумя или более твердыми фазами, из которых одни могут растворяться при одновременном выделении других и число которых равно числу независимых компонентов. В зависимости от числа независимых компонентов различают «двойную перитектику», «тройную перитектику» и т. д.

Перитектическая точка. Точка диаграммы или фигуры, отвечающая значению параметров (температура и состав) жидкой фазы, находящейся в перитектическом равновесии при данном давлении. Температура и состав, соответствующие перитектическому равновесию, называются «перитектической температурой» и «перитектическим составом».

Перитектическая прямая. Геометрическое место точек, отвечающее температурам равновесного безвариантного перитектического превращения в двойной системе.

Перитектическая плоскость. Геометрическое место точек, отвечающее температурам равновесного безвариантного перитектического превращения в тройной системе.

Перитектическое равновесие. Равновесие между жидким раствором и всеми твердыми фазами, из которых могут одновременно кристаллизоваться две или более фаз и число которых равно числу компонентов системы.

Печь. (1) Устройство для получения высокой температуры, необходимой в том или ином технологическом процессе (обжиг керамики, термообработка металлов, лабораторные исследования). (2) Термиче-

ское оборудование, предназначенное для нагрева образцов до высоких температур в различных диапазонах. Его выбор зависит от исследуемого интервала температур. Известны нагреватели ДТА с рабочими интервалами температур от -190 до 2800°C . Нагреватели могут монтироваться вертикально или горизонтально; нагревание может осуществляться с помощью элементов сопротивления, инфракрасного излучения, колебаний высокой частоты или трубчатого змеевика, по которому циркулирует нагретая или охлажденная жидкость либо газ.

В конструкциях печей чаще всего применяются элементы сопротивления. Некоторые материалы элементов сопротивления и приблизительные температурные пределы применения элементов указаны в табл. 10. Эти температурные пределы зависят, конечно, от конструкции и качества изоляции самой печи.

Плавление. Переход тела из кристаллического твёрдого состояния в жидкое. Плавление происходит с поглощением *удельной теплоты плавления* и является фазовым переходом первого рода. Способность плавиться относится к физическим свойствам вещества.

При нормальном давлении наибольшей температурой плавления среди металлов обладает вольфрам W (3422°C), простых веществ – углерод C (по разным данным $3500\text{--}4500^{\circ}\text{C}$), а среди произвольных веществ – карбид гафния HfC (3890°C). Можно считать, что самой низкой температурой плавления обладает гелий He: при нормальном давлении он остаётся жидким при сколь угодно низких температурах.

Таблица 10

**Предельные температуры применения
элементов сопротивления нагревателей**

Материал сопротивления	Температурная граница плавления, $^{\circ}\text{C}$
Нихром	1000
Кантал	1350
Платина	1400
Платина-родий (10 % Rh)	1500
Родий	1800

Материал сопротивления	Температурная граница плавления, °С
Тантал	1330
Глобар (силит)	1500
Суперкантал	1600
Молибден	2200
Платина-родий (20 % Rh)	1500
Хромель А	1100
Вольфрам	2800

Многие вещества при нормальном давлении не имеют жидкой фазы. При нагревании они путем сублимации сразу переходят в газообразное состояние.

Плавление смесей и твёрдых растворов. У сплавов, как правило, нет определённой температуры плавления; процесс их плавления происходит в конечном диапазоне температур. На диаграммах состояния «температура – относительная концентрация» имеется конечная область сосуществования жидкого и твёрдого состояния, ограниченная кривыми ликвидуса и солидуса. Аналогичная ситуация имеет место и в случае многих твёрдых растворов.

Фиксированной температуры плавления нет также у аморфных тел; они переходят в жидкое состояние постепенно, размягчаясь при повышении температуры.

Природа плавления. Поясним вначале, почему при некоторой температуре тело предпочитает разорвать часть межатомных связей и из упорядоченного состояния (кристалл) перейти в неупорядоченное (жидкость).

Как известно из термодинамики, при фиксированной температуре тело стремится минимизировать свободную энергию $F = E - TS$. При низких температурах второе слагаемое (произведение температуры и энтропии) несущественно, и в результате всё сводится к минимизации обычной энергии E . Состояние с минимальной энергией – это кристаллическое твёрдое тело. При повышении температуры второе слагаемое становится всё важнее, и при некоторой температуре оказывается выгоднее разорвать некоторые связи. При этом обычная энергия E слегка повысится, но сильно возрастет и энтропия, что в результате приведёт к понижению свободной энергии.

Динамика плавления происходит следующим образом. При повышении температуры тела увеличивается амплитуда тепловых колебаний его молекул, и время от времени возникают дефекты решетки. Каждый такой дефект требует определённого количества энергии, поскольку он сопровождается разрывом некоторых межатомных связей. Стадия рождения и накопления дефектов называется стадией *предплавления*. На этой стадии, как правило, возникает квазжидкий слой на поверхности тела. При некоторой температуре концентрация дефектов становится столь большой, что приводит к потере ориентационного порядка в образце.

Плавление в двумерных системах или квазидвумерных системах. Кристалл является гораздо менее прочным объектом, чем в трёхмерном случае, а именно: у двумерного кристалла нет дальнего позиционного порядка. Для сравнения: в одномерном случае кристалл при конечной температуре вообще не может быть стабильным. Как выяснилось, это приводит к тому, что плавление двумерного кристалла происходит в два этапа. Вначале кристалл переходит в так называемую гексатическую фазу, в которой теряется ближний позиционный порядок, но сохраняется ориентационный, а затем происходит потеря и ориентационного порядка и тело становится жидким.

Плотность вещества. Символ — ρ , единица — $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$, $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$, $\text{г}\cdot\text{мл}^{-1}$. Величина, равная отношению массы вещества X к его объёму:

$$\rho_X = m_X / V_X,$$

где m_X — масса вещества X , кг (г); V_X — объём, занимаемый веществом X , м^3 (см^3 , мл).

Плотность, выраженная в $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$, совпадает с выражением плотности в $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$.

Плотность электрического заряда поверхностная. Символ — σ , единица — $\text{Кл}\cdot\text{м}^{-2}$. Физическая величина, равная отношению заряда, находящегося на поверхности, к площади этой поверхности:

$$\sigma = Q / S.$$

Плотность электрического заряда пространственная (объемная). Символ – ρ , единица – Кл·м⁻³. Физическая величина, равная отношению заряда, находящегося в элементе пространства (объема), к объему этой части пространства:

$$\rho = \frac{dQ}{dV}.$$

Поверхностная энергия. Символ – E_s , единица – Дж, кДж. Избыток энергии в поверхностном слое на границе двух фаз по сравнению с энергией в объеме этих фаз. Полная поверхностная энергия определяется работой по преодолению сил межмолекулярного взаимодействия при переходе частиц из объема фазы в поверхностный слой и изменением энтальпии при образовании новой поверхности.

Если поверхностную энергию отнести к единице поверхности S , то новую физическую величину следует называть *удельной поверхностной энергией* (символ σ , единица – Дж/м²):

$$\sigma = E_s / S.$$

Поверхностное натяжение. Термодинамическая характеристика поверхности раздела фаз, определяемая как работа обратимого изотермического образования единицы площади поверхности раздела фаз.

См. также *Коэффициент поверхностного натяжения*.

Погрешность измерения. Оценка отклонения измеренного значения величины от её истинного значения. Погрешность измерения является характеристикой (мерой) точности измерения.

Поскольку выяснить с абсолютной точностью истинное значение любой величины невозможно, нельзя и указать величину отклонения измеренного значения от истинного. Это отклонение принято называть *ошибкой измерения*. В ряде источников, например в БСЭ, термины *ошибка измерения* и *погрешность измерения* используются как синонимы, но согласно РМГ 29-99 термин *ошибка измерения* не рекоменду-

ется применять, так как он менее удачный. Возможно лишь оценить величину этого отклонения, например, при помощи статистических методов. При этом за истинное значение принимается среднестатистическое значение, полученное при статистической обработке результатов серии измерений. Это полученное значение является не точным, а лишь наиболее вероятным. Поэтому в измерениях необходимо указывать, какова их точность. Для этого вместе с полученным результатом указывается погрешность измерений. Например, запись $\tau = 2,8 \pm 0,1$ с означает, что истинное значение величины τ лежит в интервале от 2,7 с до 2,9 с с некоторой оговорённой вероятностью.

В 2004 году на международном уровне был принят новый документ, диктующий условия проведения измерений и установивший новые правила сличения государственных эталонов. Понятие «погрешность» стало устаревать, вместо него было введено понятие «неопределённость измерений», однако ГОСТ Р 50.2.038-2004 допускает использовать термин *погрешность* для документов, использующихся в России.

Абсолютная погрешность – ΔX является оценкой абсолютной ошибки измерения. Величина этой погрешности зависит от способа её вычисления, который, в свою очередь, определяется распределением случайной величины $X_{\text{измер.}}$. При этом неравенство:

$$\Delta X > |X_{\text{измер.}} - X_{\text{истин.}}| ,$$

где $X_{\text{истин.}}$ – истинное значение, а $X_{\text{измер.}}$ – измеренное значение, должно выполняться с некоторой вероятностью, близкой к 1. Если случайная величина $X_{\text{измер.}}$ распределена по нормальному закону, то обычно за абсолютную погрешность принимают её среднеквадратичное отклонение. Абсолютная погрешность измеряется в тех же единицах измерения, что и сама величина.

Относительная погрешность – погрешность измерения, выраженная отношением абсолютной погрешности измерения к действительному или измеренному значению измеряемой величины (РМГ 29-99):

$$\delta_X = \frac{\Delta X}{X_{\text{истин.}}} .$$

Относительная погрешность является безразмерной величиной либо измеряется в процентах.

Постоянная Фарадея. Символ – F , единица – Кл/моль. Количество электричества, необходимое для выделения при электролизе одного моля количества вещества эквивалентов: $1 F = 96484,56 \pm 0,27$ Кл/моль. Один фарадей – это заряд одного моля электронов: $1 F = N_A e$.

Показатель преломления. Символ – n_{21} , безразмерная величина. Отношение фазовых скоростей света v_1 и v_2 соответственно в первой и второй изотропных средах:

$$n_{21} = v_1 / v_2.$$

Запись n_{21} означает показатель преломления второй среды по отношению к первой. Если первой средой будет вакуум, то показатель преломления называют *абсолютным показателем преломления* и обозначают n_{20} :

$$n_{20} = c / v, \quad n_{21} = n_{20} / n_{10}.$$

Если $n_{21} > 1$, то вторая среда называется оптически более плотной, чем первая среда. Для газов при нормальных условиях $n_{20} \sim 1$.

Поликристаллический. Относящийся к твердому телу, состоящему из многих кристаллов или кристаллитов, тесно соединенных вместе. Может быть однородным (одно вещество) или разнородным (два или более кристаллических вещества).

Полиморфизм. (1) Общий термин для способности твердых тел существовать в более чем одной форме. В металлах и сплавах это обычно означает способность существования в двух или более кристаллических структурах или в аморфном состоянии и по крайней мере в одной кристаллической структуре. (2) Способность простых и сложных веществ иметь разную кристаллическую структуру в зависимости от внешних условий (температуры и давления). Разные кристаллические формы вещества называют *полиморфными модификациями*.

Полиморфизм характерен для многих металлов (Fe, Ti, U, большинства РЗМ и др.), неметаллов (C, S и др.) и соединений (TiCr₂, NbCr₂, BaPb и др.). Очень часто полиморфные вещества имеют более двух полиморфных модификаций.

Разные модификации обозначают начальными буквами греческого алфавита – α , β , γ , δ и т.д. (в порядке повышения температурных интервалов их существования). На диаграмме состояния каждая модификация полиморфного металла или соединения существует в своем интервале температур. Однофазные области твердых растворов на основе разных модификаций полиморфного металла или соединения на диаграммах состояния отделены одна от другой двухфазными областями.

Полиморфные превращения в металлических сплавах относятся к фазовым переходам первого рода. Из правила фаз следует, что при постоянном давлении равновесие полиморфных модификаций в металле (или соединении) реализуется при постоянной температуре. Как и процесс кристаллизации, полиморфное превращение при охлаждении вещества сопровождается выделением скрытой теплоты превращения.

При полиморфном превращении изменяется не только тип кристаллической решетки, но и ее компактность и, следовательно, координационное число (число ближайших соседей каждого атома). С повышением температуры плотность атомной упаковки q обычно уменьшается. Поэтому высокотемпературные модификации полиморфных металлов обычно имеют о.ц.к. решетку ($q = 68\%$), а низкотемпературные – г.ц.к. или г.п. решетки ($q = 74\%$). Компактность кристаллической структуры уменьшается также при понижении давления (при постоянной температуре).

Полибарная диаграмма. Физико-химическая диаграмма системы, находящейся под переменным давлением.

Пример. Диаграмма, дающая объем газа в зависимости от давления при постоянной температуре.

Политермная диаграмма. Физико-химическая диаграмма системы, находящейся при переменной температуре.

Пример. Так называемая политермная диаграмма растворимости, дающая растворимость одного вещества в другом в зависимости от температуры.

Поликонцентрационная диаграмма. Физико-химическая диаграмма при условии, что концентрация рассматриваемых составных частей системы не сохраняет постоянного значения.

При применении термина необходимо указывать, в отношении какой составной части диаграмма является поликонцентрационной.

Полиэдр (Многогранник). (1) Геометрическая фигура, являющаяся объединением (суммой) конечного числа выпуклых многогранников произвольного числа измерений, произвольно расположенных в n -мерном пространстве. (2) Геометрическая фигура, которую можно определенным образом разбить на симплексы. (3) Множество всех точек, принадлежащих симплексам комплекса K , где K – геометрический комплекс, расположенный в некотором евклидовом пространстве R^n .

Это понятие легко обобщается и на случай n -мерного пространства: возьмём в n -мерном пространстве R^n так называемое полупространство, т. е. множество всех точек, расположенных по одну сторону какой-либо $(n - 1)$ -мерной плоскости этого пространства, включая точки самой плоскости. Пересечение конечного числа полупространств (если оно оказывается ограниченным) и представляет собой наиболее общий выпуклый многогранник произвольного числа измерений n , лежащий в данном R^n . Полиэдр в общем смысле слова есть сумма конечного числа таких многогранников. При $n = 2$ получаются многоугольники (не непременно выпуклые) как двумерные полиэдры. Одномерные полиэдры суть ломаные линии (причём допускается их распадение на куски, а также ветвление: в одной вершине может смыкаться сколько угодно отрезков). Нульмерный полиэдр всегда можно разбить на многогранники простейшего вида, а именно на симплексы. Симплексы размерностей 0, 1, 2, 3 суть соответственно:

одна точка, отрезок, треугольник, тетраэдр (вообще говоря, неправильный). При этом разбиение можно произвести так, что два симплекса этого разбиения или не имеют общих точек, или совокупность их общих точек образует общую грань этих симплексов. Такие *разбиения* полиэдра на симплексы называются *триангуляциями*; они составляют основной аппарат исследования в т. н. комбинаторной топологии. Понятие "полиэдр" допускает различные обобщения: при топологическом отображении полиэдр переходит в кривой полиэдр (например, многогранная поверхность переходит в произвольную кривую поверхность); рассматриваются и бесконечные полиэдры, слагающиеся из бесконечного множества выпуклых многогранников (симплексов) и т.д.

Полюс кристаллизации. Точка на диаграмме или в фигуре, в которой пересекаются все пути кристаллизации или их продолжения, отвечающие выделению одной и той же кристаллической фазы.

Термин «полюс кристаллизации» может применяться и к точке, в которой пересекаются все пути кристаллизации или их продолжения, отвечающие выделению одного и того же комплекса кристаллических фаз.

Потенциальная энергия. Символ – $E_{\text{п}}$, единица – Дж, кДж. Энергия, зависящая от конфигурации системы, т.е. от взаимного расположения частиц системы и их положения во внешнем силовом поле.

Правило фаз (Правило фаз Гиббса). Для любой термодинамически равновесной системы число параметров состояния F (Freedom), которые можно изменять, сохраняя число фаз P (Phase) неизменным, определяется выражением:

$$F = C - P + 2,$$

где C – число компонентов системы (Component), 2 – число параметров состояния системы, имеющих одно и то же значение во всех фазах (температура T и давление p).

Правило фаз было выведено американским ученым Дж. У. Гиббсом (J.W. Gibbs) (опубликовано в 1876 г.) из условий

термодинамического равновесия многокомпонентных систем. Правило справедливо при следующих предположениях: фазы имеют достаточно большие размеры, так что поверхностными явлениями можно пренебречь; каждый компонент может проходить через поверхности раздела фаз (полупроницаемые перегородки отсутствуют).

Величину F называют *числом степеней свободы равновесной системы* или *вариантностью равновесной системы*, это число независимых параметров системы, которые можно изменять произвольно, не изменяя числа фаз. Это целое число, равное или больше нуля: $F \geq 0$.

Если равновесная система однокомпонентная ($C = 1$), например H_2O , то она может состоять из одной фазы: жидкость – L (Ж), пар – V (П), твердая фаза (лед) – S (Т), в этом случае система дивариантна $F = 1 + 2 - 1 = 2$, т.е. можно изменять два внешних параметра (p , T), не изменяя равновесного состояния. В системе могут быть две фазы: $L + V$ (Ж + П), $L + S$ (Ж + Т) и $S + V$ (Т + П) – в этом случае вариантность $F = 1 + 2 - 2 + 2 = 1$, т.е. система моновариантна (изменять можно только один внешний параметр – давление p или температуру T , без изменения равновесного состояния). Вода может состоять из трех фаз $S + L + V$ (Т + Ж + П) – в этом случае система невариантная (инвариантная или безвариантная), т.е. нельзя менять внешние параметры – p , T , чтобы равновесие осталось неизменным.

Если один из параметров системы (p или T) остается постоянным, то вариантность определяется по формуле $F = C + 1 - P$ (например, при исследовании конденсированных – твердых или жидких нелетучих систем).

Если два параметра постоянны (p и T), то вариантность равна числу компонентов: $F = C$.

Правило фаз применяется в металловедении, металлургии, петрографии, химической технологии при исследовании многокомпонентных гетерогенных систем, т. к. позволяет рассчитывать возможное число фаз и степеней свободы в равновесных системах при любом числе компонентов.

Удачная интерпретация правила фаз возможна с помощью теории графов (математическая интерпретация правила фаз). Уравнение $F + P = C + 2$ может быть рассмотрено очень наглядно как соотношение между вершинами, рёбрами, гранями и объёмами некого графа.

Принцип непрерывности. При непрерывном изменении параметров, определяющих состояние системы, свойства отдельных ее фаз и свойства системы в целом изменяются непрерывно, если не возникают новые и не исчезают уже имеющиеся фазы.

Принцип соответствия. Каждой фазе и каждому комплексу фаз, находящихся в системе в равновесии, соответствует свой определенный геометрический образ.

Прогнозирование. Процесс предвидения, предсказания тенденций и перспектив дальнейшего развития тех или иных объектов и их будущего состояния на основе знания закономерностей развития их в прошлом и в настоящее время. Результат прогнозирования называется прогнозом, он содержит информацию о каком-либо объекте, опережающую по времени процесс развития данного объекта.

Прогнозирование фазовых диаграмм на основе анализа закономерностей строения известных диаграмм состояния и закономерностей взаимодействия компонентов. Это аналитическое решение задачи прогноза диаграмм состояния. Приближенную оценку характера взаимодействия компонентов проводят методом последовательного сравнения (или аналогии). При его использовании исходят из двух основных предпосылок: а) элементы, близко расположенные в периодической системе и имеющие аналогичное строение и свойства, образуют системы с аналогичными диаграммами состояния; б) при рассмотрении последовательного ряда элементов в периодической системе (по вертикали или горизонтали) наблюдается постепенное закономерное изменение вида диаграмм состояния систем, обра-

зуемых этими элементами с каким-либо другим элементом. Опираясь на найденные закономерности, можно установить общий вид «пропущенных» членов ряда и указать тип диаграммы или вид отдельных фрагментов неизученных диаграмм состояния. Количественные расчеты при использовании этого метода не производятся, а оценки, как правило, носят чисто качественный характер.

Например, ряды диаграмм состояния построены С.Д. Громаковым в зависимости от какого-либо конкретного параметра: ионного радиуса, температуры плавления компонентов и т. п. При этом выявляются определенные закономерности. Например, чем выше температура плавления одного из компонентов, тем более круто спадают кривые ликвидуса и достигается относительно большее понижение температуры эвтектики. Анализируя изменение вида диаграмм состояния или отдельных ее фрагментов в зависимости от положения в периодической системе и металлохимических характеристик компонентов, И.И. Корнилов установил ряд закономерностей образования твердых растворов и соединений, а также высказал предположение о виде некоторых неизученных систем.

Статистический метод прогноза основан на анализе известного фактического материала (диаграмм состояния) и выявлении взаимосвязи между физико-химическими и структурными параметрами компонентов и характером их взаимодействия. При этом используются либо статистические графики, на которых выявляются области существования систем определенного типа, либо комбинации физико-химических характеристик компонентов и их пороговые значения, т. е. статистические критерии. Прогноз по критериям обладает рядом достоинств: наглядность, простота и доступность вычислений, ясность физического смысла характеристик и действий над ними. Цикл работ, выполненных В.М. Воздвиженским, позволил сформулировать основные принципы статистического метода прогноза и на их основе разработать систему статистических графиков и критериев для прогноза типа взаимодействия компонентов в жидком и твердо-жидком состояниях.

Статистический метод прогноза состоит из нескольких последовательных этапов, включающих классификацию объектов – диаграмм состояния, отбор существенных признаков, построение функциональных зависимостей, статистических графиков, координатами которых служат определяющие факторы, и нахождение уравнений границ областей существования систем различного типа.

Полученные критерии применяются для прогноза неизученных диаграмм состояния, корректировки экспериментальных результатов или нахождения определенных закономерностей строения диаграмм состояния (положения характерных точек, линий, областей существования фаз и др.). Статистический метод позволяет осуществить прогноз с достаточно высокой достоверностью с использованием лишь небольшого числа определяющих факторов.

Пример прогнозирования ликвидусов систем на основании анализа рядов. Выбранные для теоретического анализа системы можно представить в виде массива систем, последовательность изменения катионов или анионов которого определяется последовательностью их расположения в таблице Менделеева. Наиболее рационально построение рядов, в которых различие между системами минимально, то есть системы, образующие ряд, должны отличаться на один катион (анион) или в случае трехкомпонентных систем на один компонент.

Например, анализ массива трехкомпонентных галогенидных систем с общим катионом – щелочным металлом. На рис. 67 видно, что при замене компонента образуются горизонтальные ряды систем LiF–LiCl–LiBr, LiF–LiCl–LiI, LiF–LiCl–LiAt, а при замене катиона образуются вертикальные ряды $M \parallel F, Cl, Br$; $M \parallel F, Cl, I$; $M \parallel F, Cl, At$; где М – катион щелочного металла.

По виду ликвидуса изображенных систем можно сделать вывод о закономерном изменении характера ликвидуса в рядах.

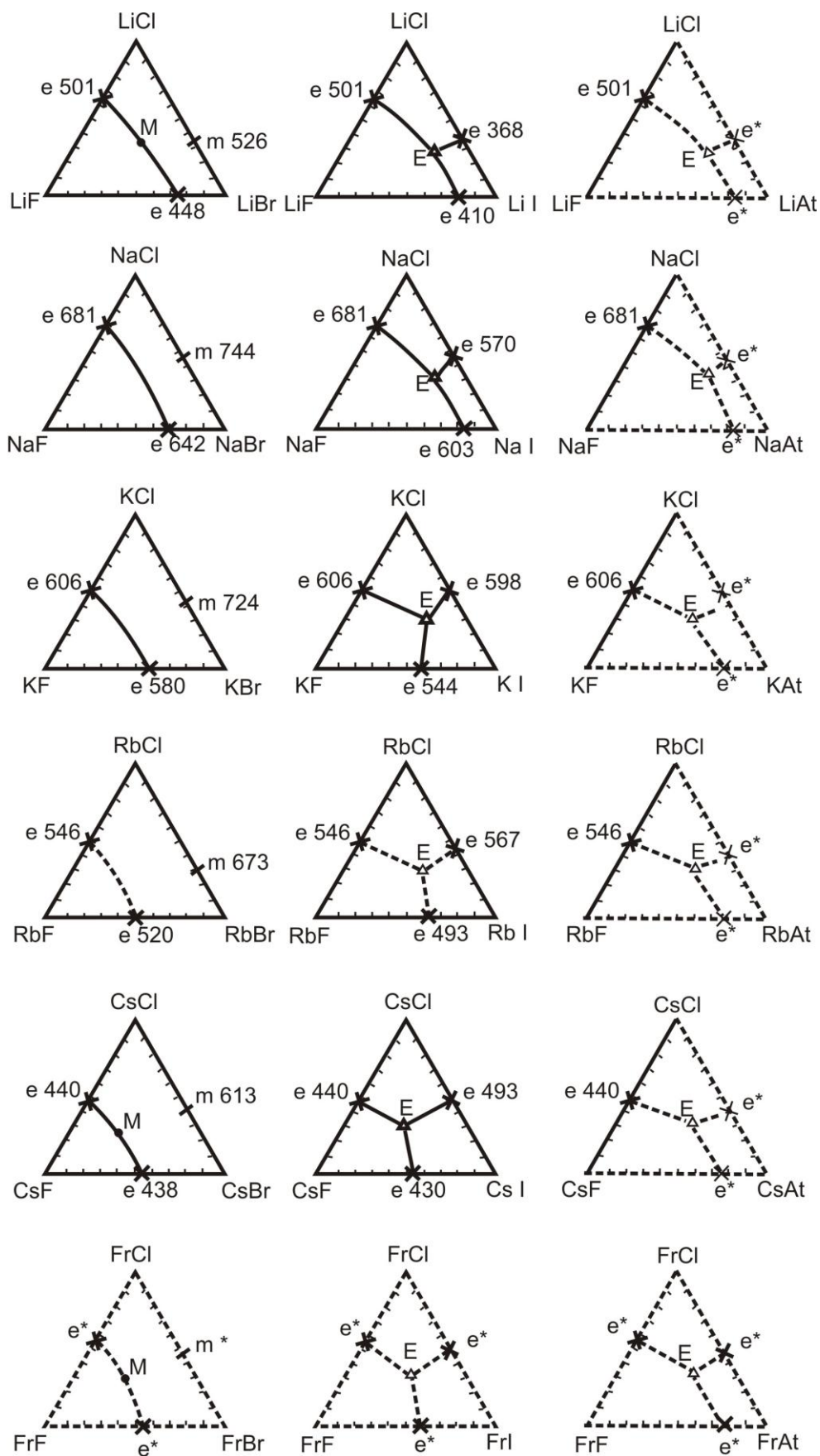


Рис. 67. Изменение поверхности ликвидусов трехкомпонентных систем $M \parallel F, Cl, \Gamma$ (M – Li, Na, K, Rb, Cs, Fr; Γ – Br, I, At) (пунктиром выделены неисследованные системы; * – данные прогноза)

Например, в вертикальном ряду $M \parallel F, Cl, Br$ (отличие на один катион) наблюдается однотипный характер ликвидусов: во всех системах образуются непрерывные ряды твердых растворов. Второй вертикальный ряд представлен системами эвтектического типа. Аналогично в системах $M \parallel F, Cl, At$ третьего вертикального ряда прогнозируется эвтектический тип ликвидуса (см. рис. 67). Замена компонента в горизонтальных рядах приводит к значительным изменениям типа ликвидуса. Во всех горизонтальных рядах происходит переход от систем с непрерывными твердыми растворами к системам с образованием эвтектики (см. рис. 67).

См. также *Расчёт фазовых диаграмм (CALPHAD)*.

Проектирование n-мерных фигур (Метод оптимальных проекций). n-мерную фигуру можно спроектировать на C_n^2 координатных плоскостей (где C_n^2 – число сочетаний из n координатных осей по 2).

Способы проектирования применяются разные в зависимости от поставленных в исследовании задач. В химической литературе ранее обычно описывался метод Буке-Скоуте, который дает количественное представление о взаимоотношениях, складывающихся в системе между каждой парой ее компонентов. В.П. Радищев предложил иной способ: ориентируя геометрическую фигуру, изображающую состав системы, определенным образом относительно координатных осей, можно вычислить координаты ее вершин.

Многомерные фигуры, пригодные для изображения систем 1-го, 2-го, 3-го и более высоких классов, имеют одну оптимальную проекцию на плоскости чертежа (рис. 68, а, б, в, г). На рис. 68, а все вершины фигуры, кроме двух, слились в одну точку. Следовательно, для полного изображения систем без реакций взаимного обмена вида $K \parallel 1$ необходимо построить $K/2$ (если K – число четное) или $(K + 1)/2$ (если K – число нечетное) диаграмм в проекциях оптимального типа. На рис. 68, б также имеются доступные обзору фазы, образованные

только двумя исходными веществами системы. Но так как общее число этих веществ в рассматриваемом случае превышает число компонентов и равно $2K$, то изображение фазовой диаграммы системы второго класса (вида $K \parallel 2$) в целом может быть дано K чертежами в проекциях оптимального типа. На рис. 68, в количественно отражены только те фазы, в состав которых входит одно из исходных веществ системы. Так как в системах вида $K \parallel 3$ общее число их равно $3K$, очевидно, чтобы наглядно представить в удобной для количественных расчетов форме систему в целом, необходимо построить $3K$ проекций типа рис. 68, в. Аналогичным образом для многокомпонентных систем любого класса вида $K \parallel A$ (рис. 68, г) существует $K \sim A$ диаграмм оптимального типа, каждая из которых изображает фазы, обогащенные одним из исходных веществ системы. При проектировании описанных выше многомерных фигур на трехмерное пространство также образуется в каждом случае ряд моделей, из которых только одна является оптимальной.

Для повышения точности расчеты проводились для каждого состава по нескольким проекциям оптимального типа, когда это было возможно. Если, например, в четверной системе $A-B-C-D$ известны все тройные системы с общим компонентом A , то любой четверной состав, обогащенный по A , может быть изображен на чертеже тремя проекциями тетраэдра оптимального типа, показанными на рис. 69. На проекции рис. 69, а совмещены тройные системы $A-B-D$ и $A-C-D$, на проекции рис. 69, б – $A-C-B$ и $A-B-D$ и на проекции рис. 69, в – $A-C-B$ и $A-C-D$. Следовательно, если известны диаграммы плавления тройных систем $A-B-D$, $A-C-D$ и $A-C-B$, то, комбинируя их попарно, можно построить три оптимальные проекции для расчета температуры плавления интересующего нас состава. Среднее из трех вычисленных значений будет точнее, чем каждое из них в отдельности. Метод получил развитие в работах Ф.М. Перельмана.

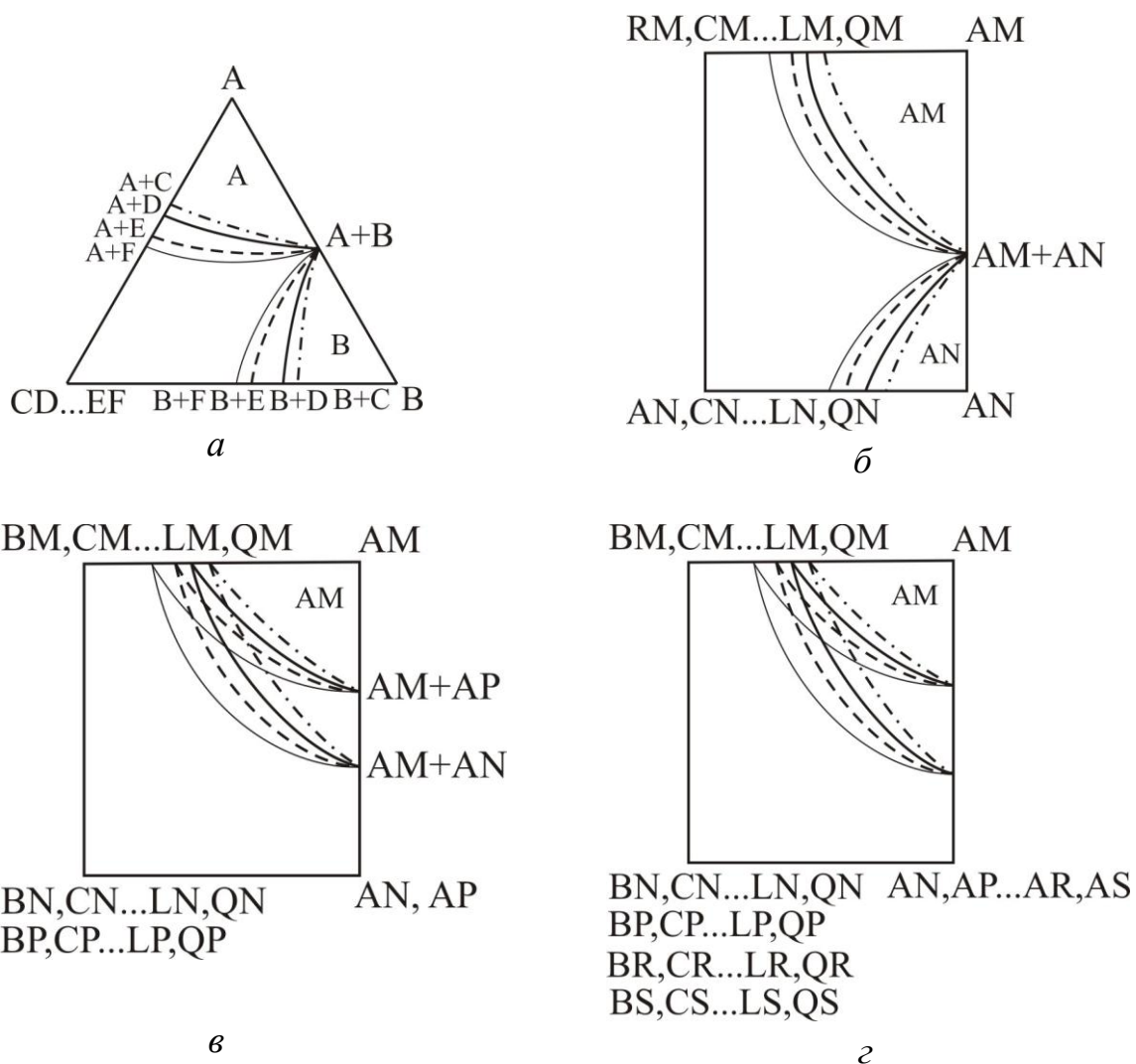


Рис. 68. Оптимальная проекция для изображения химических систем:
 а – систем вида $K \parallel 1$; б – систем вида $K \parallel 2$;
 в – систем вида $K \parallel 3$; г – систем вида $K \parallel 4$

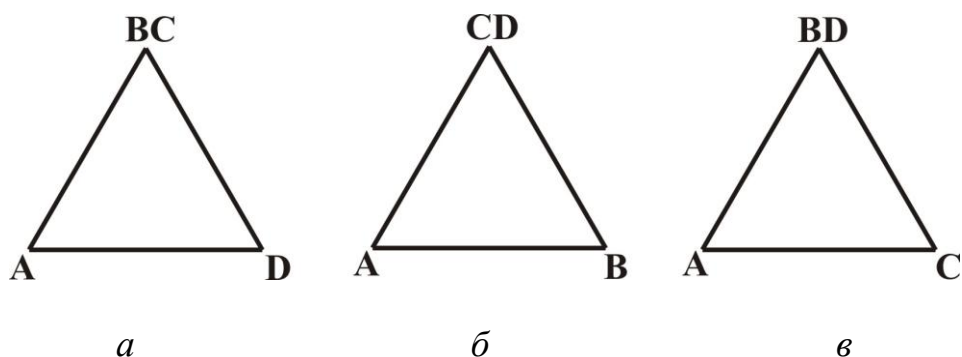


Рис. 69. Плоские проекции оптимального типа для изображения системы A-B-C-D

Проекционно-термографический метод исследования фазовых равновесий в гетерогенных системах (ПТГМ). В основе ПТГМ, разработанного Космыниным А.С. и Труниным А.С., лежит зависимость направленности и последовательности выделения фаз от положения полюсов кристаллизации компонентов и соединений исследуемой системы. Позволяет с высокой точностью определить характеристики ди-, моно- и невариантных равновесий при минимальном количестве экспериментальных исследуемых сечений в системе.

Метод заключается в изучении ДТА одномерных политермических сечений, выбранных в результате последовательного ортогонального проецирования $(n-1)$ -мерного политопа составов n -компонентной системы на сечения мерностью $(n-2)$, $(n-3)$, ..., до $n = 1$, в направлении, противоположном кристаллизации $1, 2, \dots, (n-2)$ фаз соответственно. При этом каждое сечение, на которое производится проецирование, должно рассматриваться как индивидуальная система аналогичной мерности, к которой приложимы следующие общие правила выбора политермических сечений:

1. Политермическое сечение должно быть параллельно одному из элементов ограничения системы и не должно пересекать полюса кристаллизации исходных компонентов и образующихся соединений.

2. Политермическое сечение должно пересекать все симплексные элементы системы, выявленные предварительным топологическим анализом.

3. Политермическое сечение мерностью больше единицы должно лежать в объёме кристаллизации одного из компонентов системы.

Число необходимых для исследования политермических сечений и их наиболее рациональное расположение определяется особенностями взаимодействия компонентов в элементах ограничения изучаемой системы.

В тройных системах рациональными разрезами будут такие, с помощью которых можно непосредственно определить эвтектики пересечением разрезов (рис. 70, 71, 72, 73).

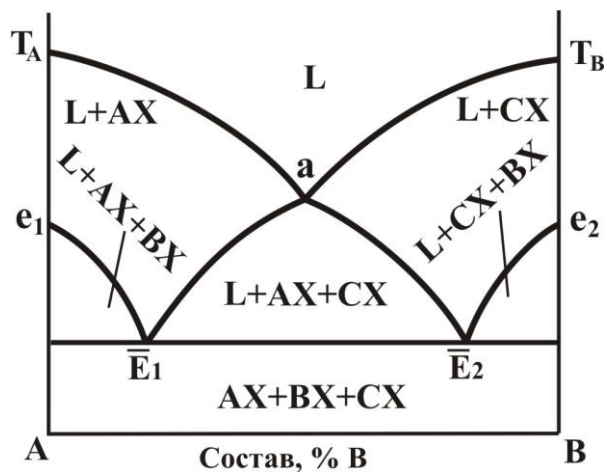
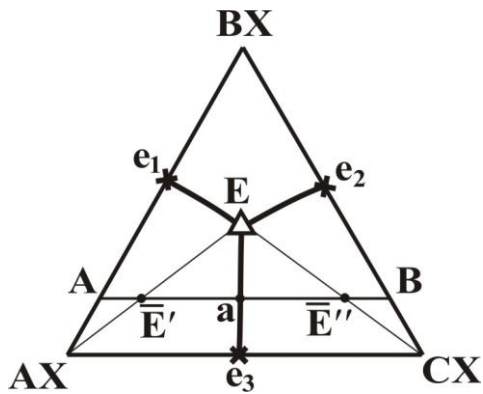


Рис. 70. Рациональный политермический разрез в тройной системе без соединений

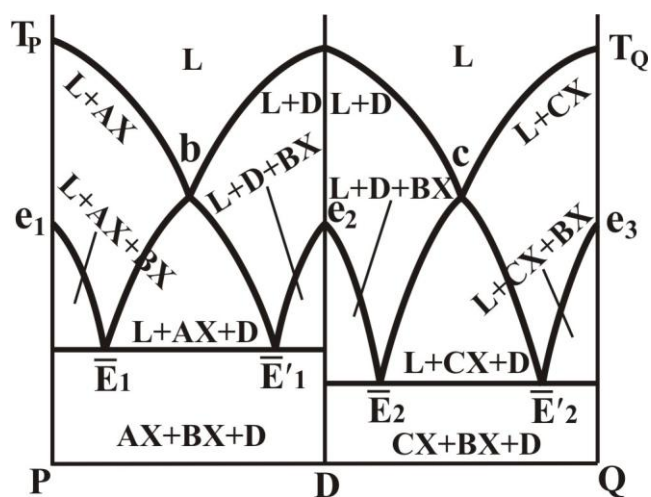
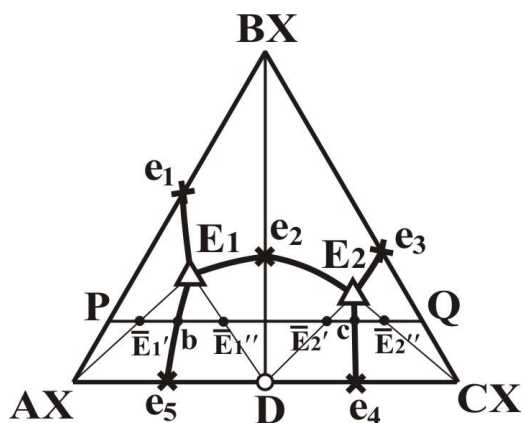


Рис. 71. Рациональный политермический разрез PQ в тройной системе с соединением конгруэнтного плавления

Путь кристаллизации. Линия, изображающая изменения состава жидкой фазы в процессе кристаллизации.

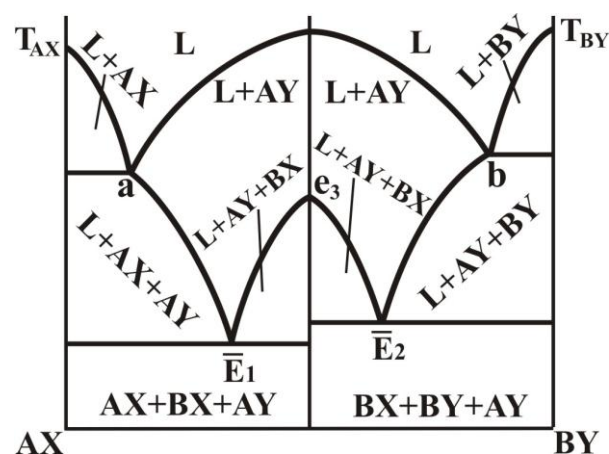
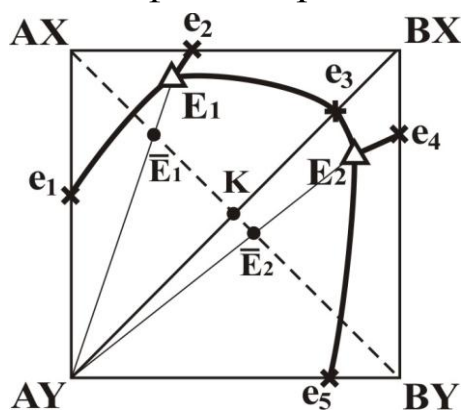


Рис. 72. Рациональный политермический разрез в тройной взаимной системе без соединений

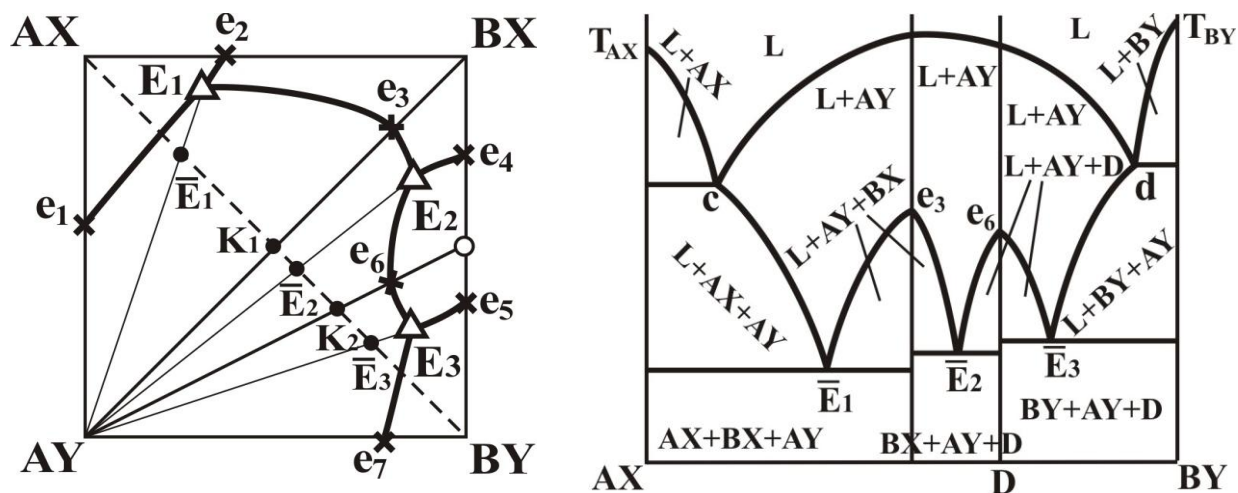


Рис. 73. Рациональный политермический разрез в тройной взаимной системе с соединением конгруэнтного плавления

Путь испарения. Линия, изображающая изменения состава жидкой фазы в процессе испарения летучих компонентов.

Если испарение не сопровождается выделением других конденсированных фаз, то соответствующий путь может быть назван «путь испарения без выделения конденсированных фаз»; если же испарение сопровождается таким выделением, то соответствующий путь может быть назван «путь испарения с выделением конденсированных фаз».

Р

Равновесие термодинамическое. Состояние термодинамической системы, не изменяющееся во времени, в которое она самопроизвольно приходит через некоторый (теоретически бесконечно большой) промежуток времени в условиях изоляции от окружающей среды. При термодинамическом равновесии в системе прекращаются все необратимые процессы, связанные с диссипацией энергии: явления переноса (макроскопическое движение среды, перенос теплоты, диффузия), химические реакции и др. Теоретически в состоянии термодинамического равновесия параметры системы не меняются со временем, практически они испытывают флуктуации: параметры, которые фиксируют требуемые условия существования системы, колеб-

лются около статистических средних значений (отклонения зависят от точности приборов), а те параметры, которые не фиксируют заданные условия, испытывают естественные малые флуктуации, обычно пренебрежимо малые.

Изолированная система со временем всегда приходит к равновесию и не может самопроизвольно из него выйти. В общем случае система находится в термодинамическом равновесии тогда, когда термодинамический потенциал системы, соответствующий независимым в данных условиях переменным, минимален, а энтропия – максимальна. Понятие равновесного процесса – абстракция, предельная модель реального процесса.

Равновесие фаз. Состояние, при котором фазы в термодинамической системе находятся в состоянии теплового, механического и химического равновесия.

Типы фазовых равновесий:

Тепловое равновесие означает, что все фазы вещества в системе имеют одинаковую температуру.

Механическое равновесие означает равенство давлений по разные стороны границы раздела соприкасающихся фаз. Строго говоря, в реальных системах эти давления равны лишь приближенно, разность давлений создается поверхностным натяжением.

Химическое равновесие выражается в равенстве химических потенциалов всех фаз вещества.

См. также *Гомогенное равновесие, Гетерогенное равновесие, Конгруэнтное равновесие, Инконгруэнтное равновесие, Нонвариантное равновесие, Моновариантное равновесие, Бивариантное равновесие, Многовариантное равновесие, Эвтектическое равновесие, Перитектическое равновесие.*

Радиусы атомов и ионов. Символ – r , единица – пм или нм. Размер частиц в предположении их сферичности. Существуют эмпирические атомные радиусы Брэгга, полуэмпирические радиусы Слейтера и орбитальные радиусы атомов.

Радиусы атомов по Брэгу – это половина кратчайшего межатомного расстояния в простом веществе. Например, $r(\text{Si}) = \frac{1}{2}(\text{Si}-\text{Si}) = 117$ пм, $r(\text{K}) = \frac{1}{2}(\text{K}-\text{K}) = 207$ пм.

Радиусы атомов по Слейтеру – это максимумы электронной плотности валентных электронов. Например, $r(\text{Si}) = 110$ пм, а $r(\text{K}) = 220$ пм. Орбитальные радиусы – расстояния от ядра атома до максимума функции радиального распределения вероятности последней атомной орбитали (АО), заселенной электронами. В этой системе радиусов $r(\text{Si}) = 106,8$ пм, а $r(\text{K}) = 216,2$ пм.

Орбитальная система радиусов рекомендуется как единая система для всех без исключения соединений с ковалентной или металлической связью.

Существует также несколько систем ионных радиусов, и их уточнение продолжается до сих пор. Из экспериментальных данных по межатомным расстояниям невозможно найти способ разделения их на вклады отдельных ионов, чтобы получить ионные радиусы.

Размеры ионных радиусов зависят от координационных чисел, от окружения рассматриваемого иона, воздействия на последний ионного кристаллического поля. Катионы в кристаллическом поле расширяются, а анионы сжимаются по сравнению со свободными ионами. Например, радиусы иона Ba^{2+} для координационных чисел 6, 8, 12 равны соответственно 150, 156 и 174 пм. Радиусы иона Cs^+ для тех же координационных чисел равны соответственно 184, 196 и 202 пм.

Разбиение многокомпонентных систем (МКС) на симплексы. Получение более простых фигур – симплексов, отвечающих сочетанию компонентов, не вступающих друг с другом в реакции взаимного обмена. Диаграммы состояния симплексов проще, что облегчает поиск неинвариантных точек.

Разбиение n -мерного политопа, изображающего диаграмму состава, является первым шагом при теоретическом изучении МКС. Разбиение производится стабильными секущими элементами, в соответствии с направлением протекающих химических реакций (реакций

взаимного разложения, комплексообразования и т.д.). Путём разбиения выводятся элементы сингулярной звезды (геометрическая фигура, отображающая комбинацию не реагирующих между собой веществ) и неравновесной звезды (представляет собой геометрическую фигуру, отображающую комбинацию компонентов, реагирующих между собой, с образованием сингулярной звезды). В результате разбиения получаются симплексы (носители нонвариантных точек) с заданными свойствами: составом, температурой плавления и химическим взаимодействием, которые в зависимости от технологических задач подвергаются дальнейшему экспериментальному исследованию различными методами физико-химического анализа. Основы геометрического разбиения были заложены основоположником физико-химического анализа академиком Курнаковым Н.С., который впервые провел разбиение простых четверных систем.

См. также *Симплекс*.

Разбиение многокомпонентных систем на симплексы на основе теории графов. Основано на составлении матриц смежности (МС) и решении логического выражения, представляющего произведение сумм индексов несмежных вершин с учетом закона поглощения. В качестве примера приводим разбиение на симплексы четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}, \text{K}, \text{Ca} \parallel \text{Cl}, \text{MoO}_4$, призма составов которой приведена на рис. 74, а ограняющие элементы – на рис. 75.

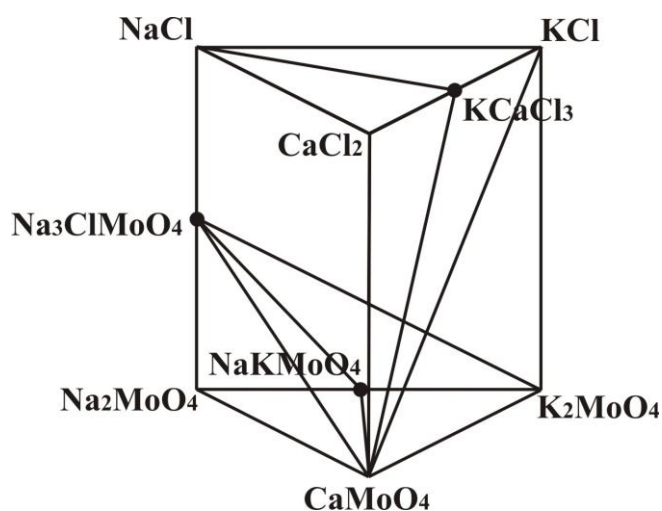


Рис. 74. Призма состава четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}, \text{K}, \text{Ca} \parallel \text{Cl}, \text{MoO}_4$

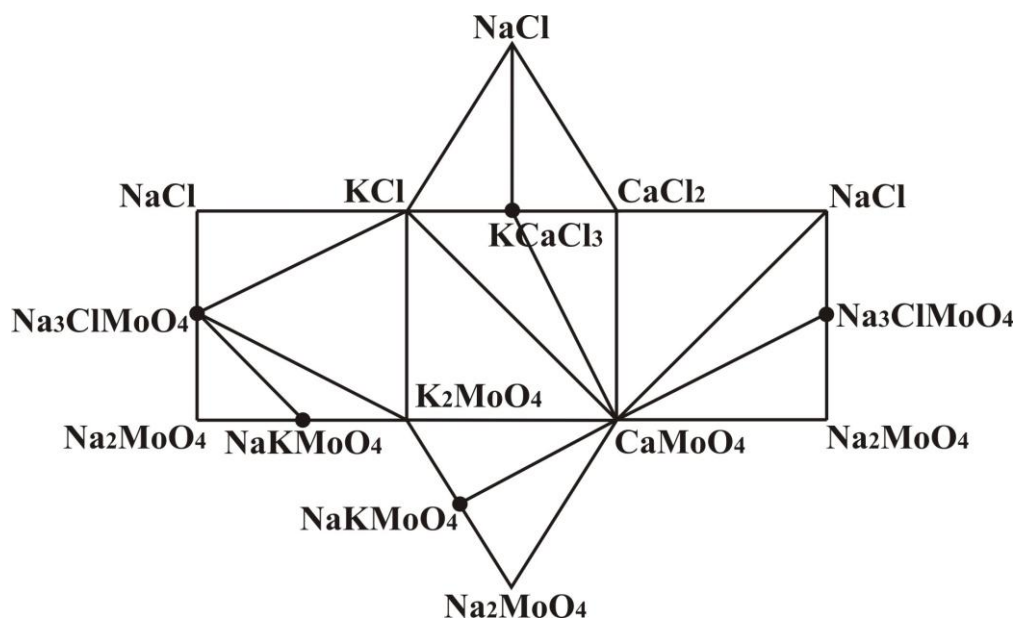


Рис. 75. Развертка граневых элементов четырехкомпонентной взаимной системы Na,K,Ca||Cl,MoO₄

Обозначим соли и двойные соединения и составим матрицу смежности системы Na,K,Ca||Cl,MoO₄:

Вещество	j/i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Стро- ка	Логическое выражение (ЛВ)
NaCl	1	1	0	1	0	1	1	1	0	1	1	(1+2) (1+4) (1+8)
Na ₂ MoO ₄	2		1	0	0	0	1	1	1	0	2	(2+3) (2+4) (2+5) (2+9)
KCl	3			1	1	0	1	1	0	0	3	(3+5) (3+8)
K ₂ MoO ₄	4				1	0	1	1	1	0	4	(4+5) (4+9)
CaCl ₂	5					1	1	0	0	1	5	(5+7) (5+8)
CaMoO ₄	6						1	1	1	1	6	
Na ₃ ClMoO ₄	7							1	1	0	7	(7+9)
NaKMoO ₄	8								1	0	8	(8+9)
KCaCl ₃	9									1	9	

Из 1-й строки, учитывая закон поглощения, имеем:
 $(1+2)(1+4)(1+8) = (1+1,2+1,4+2,4)(1+8) = (1+1,8+1,2,4+2,4,8) = (1+2,4,8).$

Аналогично для других строк имеем:

для 2-й строки: (2+3,4,5,9),

для 3-й строки: (3+5,8),

для 4-й строки: (4+5,9),

для 5-й строки: (5+7,8),

для 7-й и 8-й строки: (9+7,8).

Тогда логическое выражение (ЛВ) имеет вид:

$$(1+2,4,8)(2+3,4,5,9)(3+5,8)(4+5,9)(5+7,8)(9+7,8).$$

Объединяя 1-ю скобку со 2-й, 3-ю с 4-й, 5-ю с 6-й, получим:

$$=(1,2+1,3,4,5,9+2,4,8+2,3,4,5,8,9)(3,4+3,5,9+4,5,8+5,8,9)(5,9+5,7,8+7,8,9+7,8).$$

Объединяя 1-ю скобку с 3-ей, получаем:

$$=(1,2,5,9+1,2,7,8+1,3,4,5,9+1,3,4,5,7,8,9+2,4,5,8,9+2,4,7,8)(3,4+3,5,9+4,5,8+5,8,9)=(1,2,3,4,5,9+\underline{1,2,3,5,9}+1,2,4,5,8,9+\underline{1,2,5,8,9}+1,2,3,4,7,8+1,2,3,5,7,8,9+1,2,4,5,7,8+1,2,5,7,8,9+\underline{1,3,4,5,9}+1,3,4,5,9+1,3,4,5,8,9+1,3,4,5,8,9+2,3,4,5,8,9+2,3,4,5,8,9+\underline{2,4,5,8,9}+2,4,5,8,9+\underline{2,3,4,7,8}+2,3,4,5,7,8,9+\underline{2,4,5,7,8}+2,4,5,7,8,9=A_1.$$

Выписывая недостающие вершины, получаем искомый набор симплексов A_1^+ :

$$C_1 = \{4,6,7,8\} = K_2MoO_4 + CaMoO_4 + Na_3ClMoO_4 + NaKMoO_4$$

$$C_2 = \{3,4,6,7\} = KCl + K_2MoO_4 + CaMoO_4 + Na_3ClMoO_4$$

$$C_3 = \{2,6,7,8\} = Na_2MoO_4 + CaMoO_4 + Na_3ClMoO_4$$

$$C_4 = \{1,3,6,7\} = NaCl + KCl + CaMoO_4 + Na_3ClMoO_4$$

$$C_5 = \{1,5,6,9\} = NaCl + CaCl_2 + CaMoO_4 + KCaCl_3$$

$$C_6 = \{1,3,6,9\} = NaCl + KCl + CaMoO_4 + KCaCl_3$$

Строится древо фаз системы $Na, K, Ca || Cl, MoO_4$, которое имеет линейное строение (рис. 76).

См. также *Древо фаз, Матрица*.

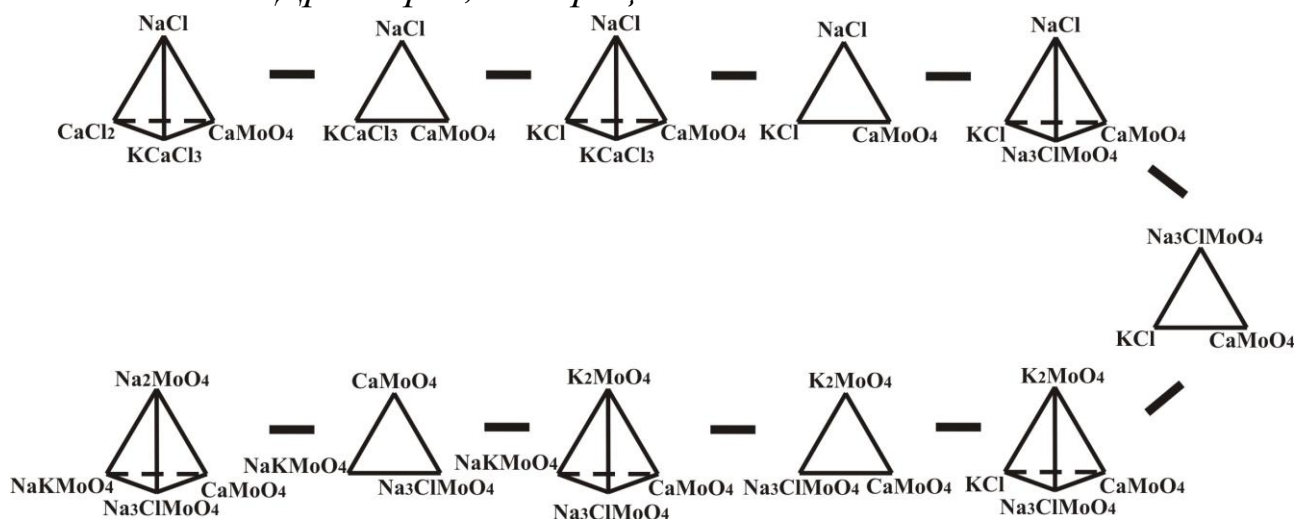


Рис. 76. Древо фаз системы $Na, K, Ca || Cl, MoO_4$

Разбиение многокомпонентных систем на симплексы – геометрический метод. Для разбиения полиэдров составов на симплексы возможно применение геометрического метода только для систем с образованием двойных соединений на одной двойной стороне, так как возможен только один вариант разбиения (рис. 77 и 78) или известно разбиение элементов огранения четырехкомпонентных взаимных систем и при разбиении нет внутренних секущих (рис. 79).

Как видно из рис. 77 и 78, при наличии одного соединения на боковой стороне число симплексов увеличивается на единицу, при наличии двух соединений – на два, при наличии r -соединений – на r симплексов. Таким образом, если на бинарной стороне 1 соединение, то симплексов 2, если 2 соединения – симплексов 3, если r соединений, то симплексов $r + 1$.

В качестве реальных объектов подтверждением изложенному выше могут служить системы, изображенные на рис. 80, 81 и 82.

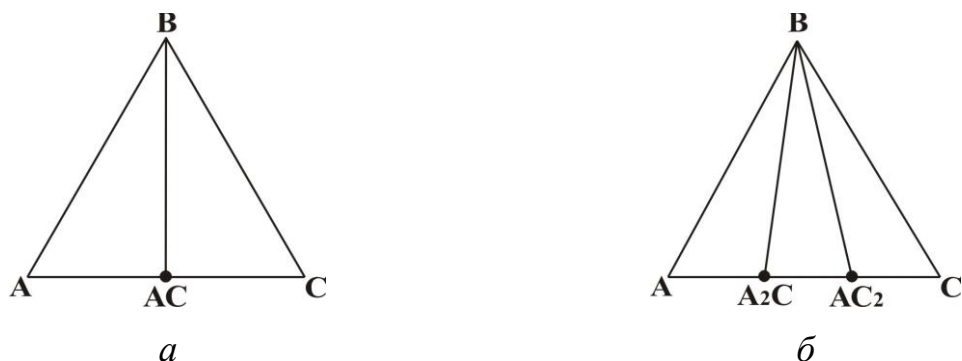


Рис. 77. Разбиение на симплексы системы ABC:
а – с соединением на стороне AC; б – с двумя соединениями на стороне AC

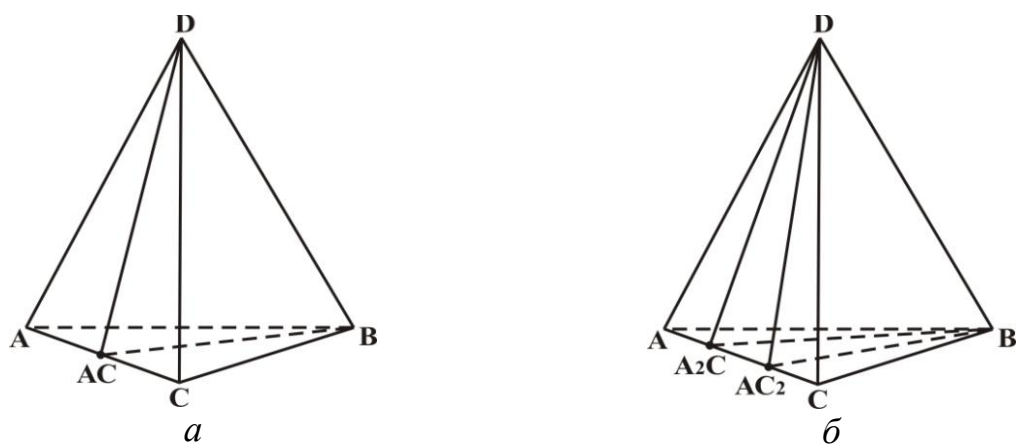
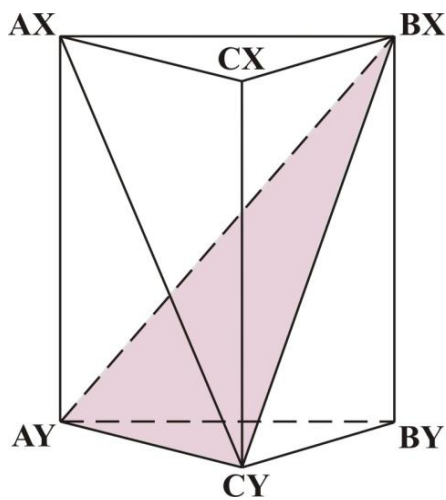
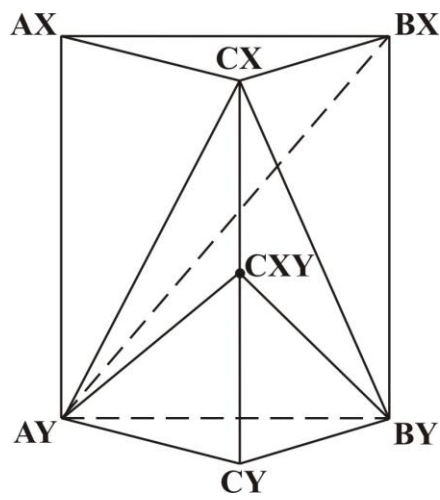


Рис. 78. Разбиение тетраэдра ABCD на симплексы:
а – с соединением на стороне AC; б – с двумя соединениями на стороне AC



a



б

Рис. 79. Разбиение четырехкомпонентной взаимной системы $A, B, C || X, Y$ на симплексы:
a – без соединений; *б* – с одним соединением на стороне $CX-CY$

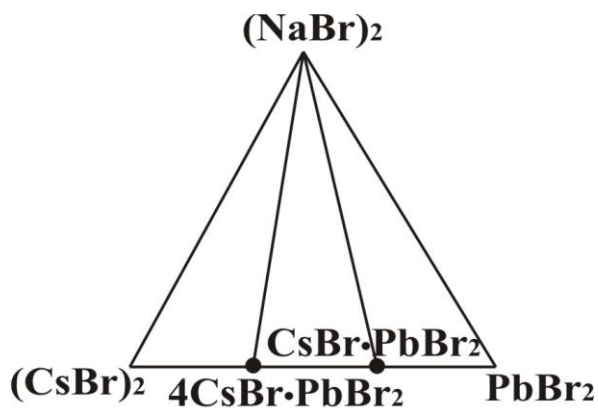
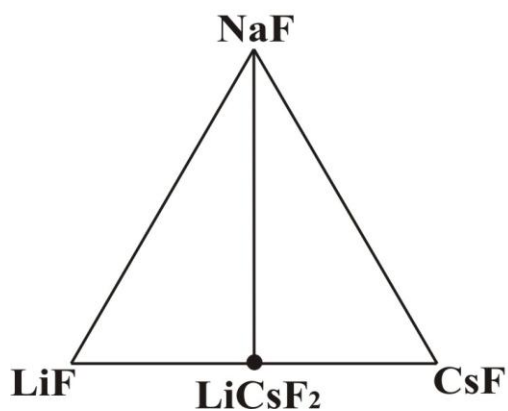


Рис. 80. Варианты разбиения тройных систем с одним и двумя соединениями

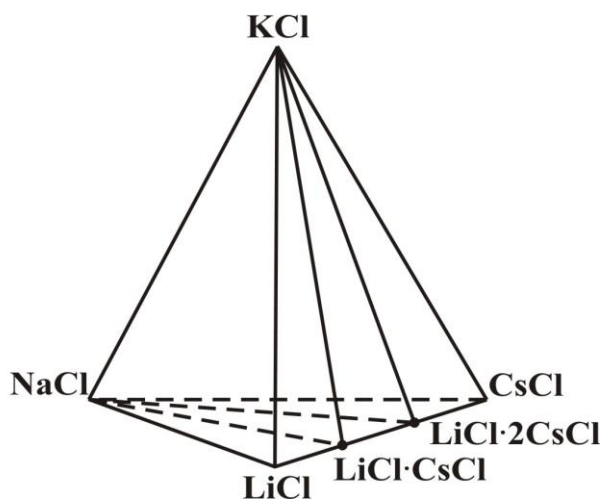
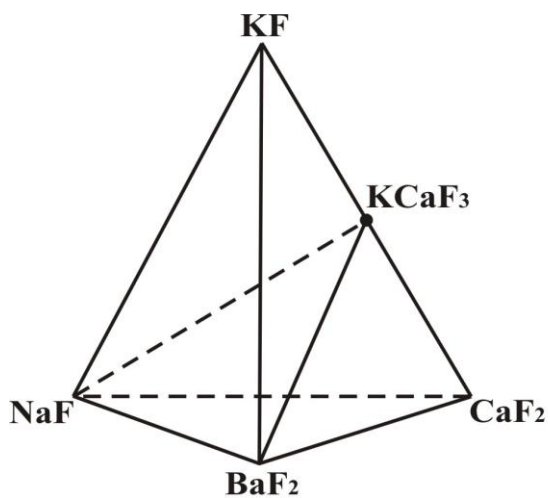


Рис. 81. Варианты разбиения четырехкомпонентных систем

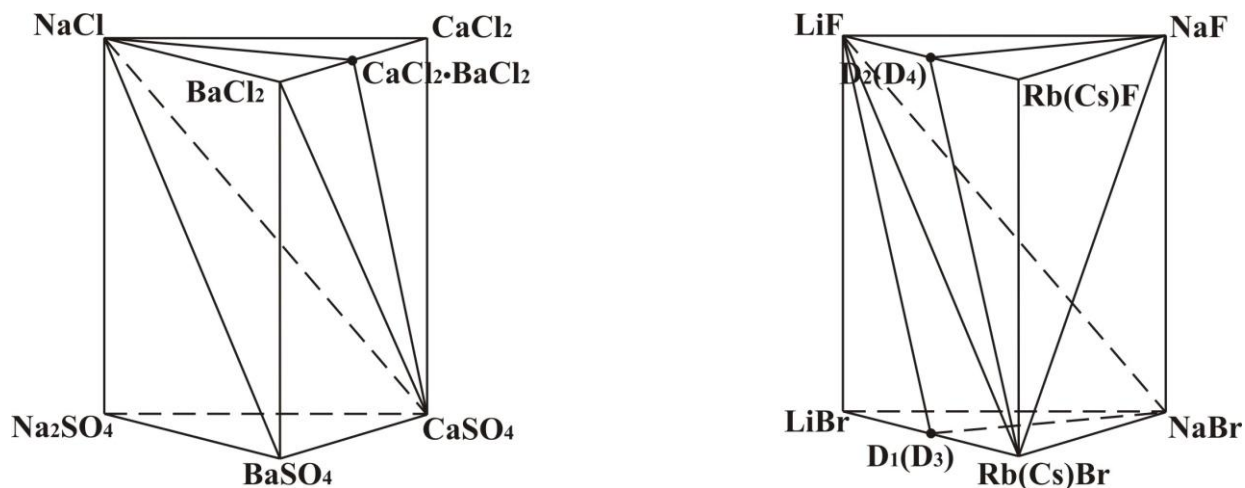


Рис. 82. Варианты разбиения четырехкомпонентных взаимных систем с одним и двумя соединениями

При разбиении систем как с использованием матриц смежности, так и геометрическим методом необходимо учитывать явление «выклинивания» двойных соединений внутри систем. В этом случае процесс кристаллизации (рис. 83) состава любой фигуративной точки системы (или симплекса) заканчивается в эвтектике, а точка R , по сути, является «проходной» точкой или точкой выклинивания, так как в ней пересекаются линии моновариантных равновесий с участием одной и той же фазы – двойного соединения.

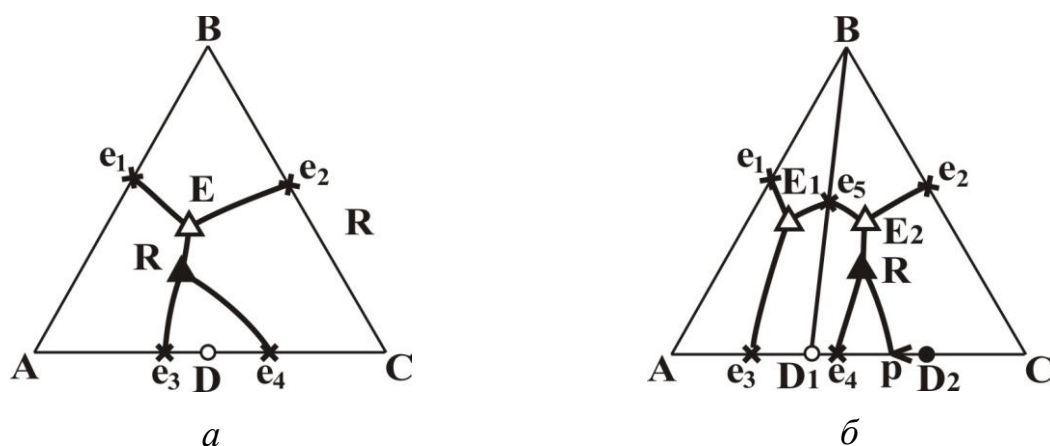


Рис. 83. Выклинивание соединений в тройных системах:

- а – выклинивание одного соединения;
б – выклинивание одного (D_2) из двух соединений

В случае наличия точек выклинивания число симплексов остается прежним (не увеличивается) и при составлении матриц смежности для разбиения систем связь с выклинивающимся двойным соединением не учитывается.

Разбиение многокомпонентных систем на симплексы – термодинамический метод. Разбиение *тройных систем с двумя соединениями* на боковых гранях (рис. 84) возможно по двум вариантам.

Вероятный вариант определяется по минимальному значению энергии Гиббса для секущих А–ВС и АВ–С.

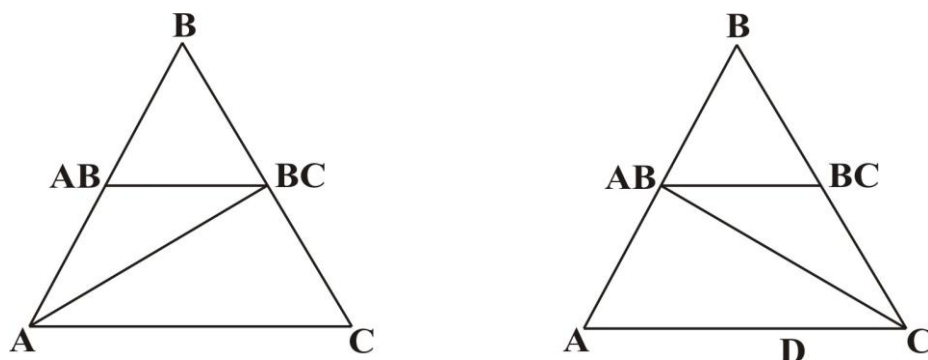


Рис. 84. Разбиение тройной системы ABC (варианты)

В *тройных взаимных системах* (рис. 85) направление смещения равновесия и определение стабильных секущих (без двойных соединений на боковых сторонах) также обусловлено минимальным значением ΔG . Однако, поскольку во многих случаях температура реакций между нестабильными веществами неизвестна, пользуются для определения стабильных диагоналей данными по $\Delta_f H^\circ$ и $\Delta_f G^\circ$ веществ при стандартных условиях.

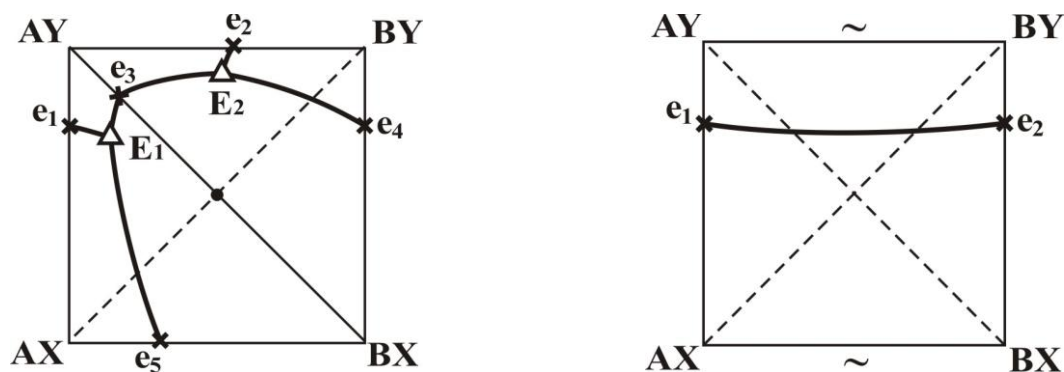
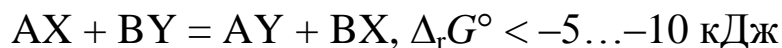


Рис. 85. Тройные взаимные системы:
а – со стабильной секущей АУ–ВХ; б – без стабильной секущей

Необратимо-взаимные и сингулярные необратимо-взаимные системы:



Обратимо-взаимные системы:



В случае наличия двойных соединений в тройных взаимных и более сложных системах применение термодинамического метода ограничено в связи с отсутствием термодинамических данных по многим двойным соединениям.

Растворение. Процесс гомогенизации двухфазных систем, сопровождающийся образованием растворов.

Растворы. Гомогенные системы с равномерным распределением одного вещества в среде другого. *Растворы классифицируются на газовые, жидкие и твёрдые.* К газовым растворам относятся воздух, природные и попутные газы и др.; их чаще называют смесями. К жидким растворам относятся растворы газообразных, жидких и твёрдых элементов, их солей и др. производных в воде и органических жидкостях. К твёрдым растворам относятся многочисленные сплавы. Всякий раствор состоит из растворённого вещества и растворителя, т.е. той среды, в которой это вещество равномерно распределено в виде молекул, агрегатов молекул или ионов. Понятие "раствор", не содержащее уточнений, обычно относится к жидкой молекулярно-дисперсной системе. Возможность образования раствора обуславливается растворимостью его компонентов. Относительное содержание компонентов раствора характеризуется его концентрацией. Компонент раствора, концентрация которого существенно выше концентраций остальных, обычно называется растворителем. В насыщенном растворе концентрация растворённого вещества равна максимально возможной в условиях термодинамического равновесия этого вещества в твёрдой фазе, в пересыщенном – превышает эту концентрацию. Пересыщенные растворы метастабильны, из них возможно самопроизвольное выделение избытка пересыщающего компонента. По наличию или отсутствию электролитической диссоциации различают два основных класса растворов: растворы электролитов и растворы не-

электролитов. Третий фундаментальный класс растворов – растворы полимеров, главная особенность которых – очень большое различие в размерах молекул компонентов. Все растворы – динамические системы, компоненты которых всегда взаимодействуют друг с другом за счет действия сил Ван-дер-Ваальса (J. van der Waals). Хаотическое движение молекул раствора приводит к образованию флуктуаций концентраций – коротко живущих группировок молекул, обуславливающих отклонение локального микросостава раствора от макросостава. При наличии химического взаимодействия возможно образование соединений молекул растворённого вещества с растворителем как постоянного, так и переменного состава; часто наблюдается и ассоциация компонентов раствора – соединение одинаковых молекул друг с другом.

Расчёт фазовых диаграмм (CALPHAD). CALPHAD от англ. *CAL*culat*ion of PH*ase *D*iagrams – расчёт фазовых диаграмм. Под равновесными фазовыми диаграммами обычно понимают диаграммы зависимости состава химической системы от температуры. На фазовой диаграмме отмечаются области существования соединений и растворов (то есть фаз) и области их сосуществования. Фазовые диаграммы – это инструмент для прогнозирования состояния системы при различных условиях. Впервые они появились как графические методы обобщения экспериментальной информации о равновесии. Подход CALPHAD базируется на том факте, что фазовая диаграмма – это проявление равновесных термодинамических свойств системы, которые складываются из свойств составляющих систему фаз. Таким образом, существует возможность расчёта фазовой диаграммы путём начальной оценки термодинамических свойств всех фаз системы.

Метод расчёта фазовых диаграмм (CALPHAD) объединяет всю экспериментальную информацию о фазовых равновесиях в системе и всю термодинамическую информацию, полученную при проведении термохимических и теплофизических исследований. Затем набор термодинамических свойств каждой фазы описывается математиче-

ской моделью, содержащей настраиваемые параметры. Параметры вычисляются с помощью оптимизации – путем подгонки модели под всю информацию, включая сосуществующие фазы. После этого возможен пересчёт фазовой диаграммы и термодинамических свойств составляющих систему фаз. Концепция CALPHAD состоит как в получении непротиворечивого описания фазовой диаграммы, так и в достоверном предсказании множества стабильных фаз и их термодинамических свойств в тех областях фазовой диаграммы, где отсутствует экспериментальная информация, а также метастабильных состояний путём моделирования фазовых превращений.

Термодинамическое моделирование фазы. Есть два критических фактора для успешного использования метода CALPHAD. Первый фактор – это нахождение реалистичной и удобной математической модели для энергии Гиббса для каждой фазы. Энергия Гиббса используется потому, что большинство экспериментальных данных получено при определённых значениях температуры и давления. Кроме того, любая другая термодинамическая величина может быть получена исходя из энергии Гиббса. Получение полного описания энергии Гиббса многокомпонентной системы в аналитическом виде невозможно. Поэтому необходимо определить основные особенности, с учетом которых и строить математическую модель. Расхождение между моделью и реальной системой, в конечном счёте, представляется разложением в степенной ряд температуры, давления и состава фазы. Настраиваемые параметры модельного описания уточняются до воспроизведения экспериментальных данных. Мощностью метода CALPHAD состоит в том, что описание подсистем, составляющих многокомпонентную систему, может быть объединено для её полного описания.

Расчёт равновесия. Вторым критическим фактором является наличие компьютерных программ для расчёта равновесия и различных типов схем и баз данных с экспертной информацией. Существует множество разных видов моделей, используемых для различных видов фаз, есть несколько термодинамических баз данных (как коммерческих, так и свободно распространяемых) различных материалов

(стали, суперсплавы, полупроводниковые материалы, водные растворы, оксиды и т. д.). Есть также несколько разных видов программ, использующих различные виды алгоритмов расчёта равновесия. Наиболее развитые из них позволяют использовать при расчёте равновесия не только температуру, давление и состав, но и множество других типов условий существования системы, так как часто равновесие может быть определено при постоянном объёме или при заданном химическом потенциале элемента или составе определённой фазы и др.

Использование. Подход CALPHAD медленно развивался с 1960-х годов, пока в 1980-х не появились сложные системы на основе термодинамических баз данных. Имеется несколько коммерческих программных продуктов (FactSage, MTDATA, PANDAT, Thermo-Calc, NUCLEA/GEMINI и др.). Они используются при проведении научных исследований и на производстве. Применение этих программ позволяет уменьшить временные и материальные затраты путём оптимизации экспериментальной работы в результате термодинамического прогнозирования поведения многокомпонентных систем. Существует журнал CALPHAD, где освещаются научные достижения в области термодинамического моделирования фазовых диаграмм.

Рекристаллизация. (1) Изменение кристаллической структуры при нагревании выше (ниже) критической температуры. (2) Физический процесс, при котором одна кристаллическая разновидность вырастает за счет другой или других таких же по природе, но меньших по размеру. См. также *Кристаллизацию*.

Рентгеновские лучи. Проникающее электромагнитное излучение, происходящее в результате разгона электронов до высокой скорости и внезапной их остановки при столкновении с твердым телом. Длины волн рентгеновских лучей находятся в диапазоне приблизительно от 10 до 10^2 Å (или от 1 до 10 нм). Средняя длина волны, используемая в исследованиях, приблизительно 1 Å (или 0,1 нм).

Рентгеноструктурный анализ (Рентгенодифракционный анализ). Один из дифракционных методов исследования структуры вещества. В основе данного метода лежит явление дифракции рентгеновских лучей на трехмерной кристаллической решетке.

Явление дифракции рентгеновских лучей на кристаллах открыл Лауэ, теоретическое обоснование явлению дали Вульф и Брэгг (*условие Вульфа-Брэгга*). Как метод рентгеноструктурный анализ разработан Дебаем и Шеррером.

Метод позволяет определить атомную структуру вещества, включающую в себя пространственную группу элементарной ячейки, ее размеры и форму, а также определить группу симметрии кристалла. Рентгеноструктурный анализ и по сей день является самым распространенным методом определения структуры вещества в силу его простоты и относительной дешевизны.

Разновидности метода:

1. Метод Лауэ применяется для монокристаллов. Образец облучается пучком с непрерывным спектром, взаимная ориентация пучка и кристалла не меняется. Угловое распределение дифрагированного излучения имеет вид отдельных дифракционных пятен (лауэграмма).

2. Рентгенгонометрия.

3. Метод Дебая-Шеррера используется для исследования поликристаллов и их смесей. Хаотическая ориентация кристаллов в образце относительно падающего монохроматического пучка превращает дифрагированные пучки в семейство коаксиальных конусов с падающим пучком на оси. Их изображение на фотоплёнке (дебаеграмма) имеет вид концентрических колец, расположение и интенсивность которых позволяют судить о составе исследуемого вещества.

Рентгенофазовый анализ (РФА). Применяется для идентификации различных фаз в их смеси на основе анализа дифракционной картины, даваемой исследуемым образцом.

Основным методом фазового анализа является «метод порошка», который получил широкое распространение из-за его простоты и универсальности.

Метод порошка (Дебая – Шеррера) в фотографическом и дифрактометрическом вариантах позволяет определить химический состав и фазовое состояние кристаллов, измерить параметры их элементарных ячеек, изучить симметрию, степень окристаллизованности, а в простейших случаях – расшифровать кристаллическую структуру или уточнить её отдельные характеристики.

Дебаеграмму снимают на дифрактометре в фильтровальном медном K_α -излучении. С помощью никелевых фильтров полностью поглощается β -излучение. Предварительно проводят градуировку аппарата. Для этого рекомендуется записать на ленту самопишущего прибора контрольную рентгенограмму порошкового образца α -кварца в интервале углов $67\text{--}69^\circ$ и сравнить её с эталонной рентгенограммой. Эталонная рентгенограмма записана при определенном режиме аппарата и представлена в инструкции к прибору.

Для того чтобы приготовить порошок к рентгенофазовому анализу, образец тщательно растирают в ступке до пудрообразного состояния. Первичный пучок рентгеновских лучей с длиной волн l , попадая на образец, отражается от плоскости, удовлетворяя уравнению Брегга-Вульфа:

$$nl = 2d_{hkl}\sin\theta,$$

и дает дифракционный луч.

В результате съемки получают рентгенограмму, которая характеризуется наличием набора рефлексов. Рефлекс, в свою очередь, характеризуется высотой и углом. Из дифрактограммы определяют интенсивность рефлексов с точностью 1 % и межплоскостное расстояние $1/d^2_{\text{теор}}$. Точность измерения зависит от угла поворота образца.

Расшифровка дифрактограмм. В результате съемки получается дифрактограмма. Дифрактограмма характеризуется наличием рефлексов, их высотой, углом. Результаты рентгенофазового анализа обрабатывают и заносят в таблицу.

В процессе исследования получают вещества, известные в практике, для которых в литературе имеются сведения о сингонии и параметрах кристаллической решетки.

Репер. От *фр.* repere – метка, зарубка, риска, отметка, ориентир. Начало или конец отсчёта физических характеристик вещества, принимаемые за ноль или другое исходное значение. В температурных шкалах за начало и конец отсчёта принимают параметры фазовых переходов веществ.

Рефракция света. Явление искривления световых лучей вследствие преломления в оптически неоднородной среде с непрерывно изменяющимся от точки к точке показателем преломления. *Молярная рефракция света* (символ R_n , единица – мл·моль⁻¹) – это величина, определяемая из соотношения:

$$R_n = V_n \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2},$$

где V_n – молярный объем, мл·моль⁻¹; n_D^2 – квадрат показателя преломления монохроматического света с $\lambda = 589,3$ нм.

С

Седловидная точка ван Рейна (Перевальная точка, Точка ван Рейна). Точка, изображенная на рис. 86.

Правило ван Рейна: Соединительная прямая пересекается с соответствующей ей пограничной кривой в точке, которая является температурным максимумом этой кривой.

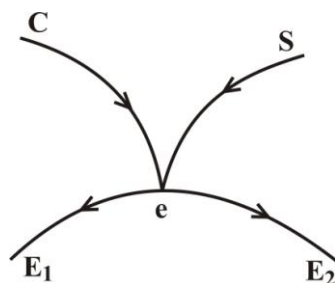


Рис. 86. Седловидная точка ван Рейна

Симплекс. (1) Замкнутая выпуклая фигура, образованная $n + 1$ независимо расположенными (т.е. не лежащими в каком-либо одном $(n - 1)$ -мерном пространстве) точками (вершинами).

(2) Симплексы – это геометрические модели, изображающие состав смеси солей, оксидов, металлов в определенном интервале их концентраций. На плоскости симплексами являются: точка (нульмерный симплекс), отрезок (одномерный симплекс, изображающий состав двойной системы), треугольник (двухмерный симплекс, изображающий состав тройной системы).

В трехмерном пространстве симплексом будет тетраэдр (четырехвершинник). Симплексы с большим числом вершин лежат уже в многомерных пространствах: пентатоп (пятивершинник) – в четырехмерном пространстве, гексатоп (шестивершинник) – в пятимерном и т.п. Так, тетраэдр ограничен 4 треугольниками (или 6 ребрами), пентатоп – 5 тетраэдрами (или 9 треугольниками) и т.д.

(3) Согласно топологии химических диаграмм всякая химическая диаграмма представляет собой комплекс (совокупность) геометрических элементов (точек, линий, поверхностей и т.д.), каждый из которых, согласно *принципу соответствия*, отвечает определенной фазе или определенной совокупности фаз, находящихся в равновесии. Из этого комплекса можно выделить прежде всего ту его часть, которая изображает состав системы – диаграмму состава. Эта часть для не-взаимных систем, т.е. систем, в которых не могут идти реакции замещения или вытеснения, представляет собой симплекс – фигуру, идя по сторонам или ребрам которой, нельзя перейти от любой данной вершины к любой другой, не заходя в какие-либо промежуточные (т. о., в симплексе нельзя провести диагональные сечения).

См. также *Топология*.

Сингулярная точка. Точка на физико-химической диаграмме или в фигуре двойной системы, соответствующая отношению концентрации компонентов в образующемся в системе недиссоциированном химическом соединении.

Точки, аналогичные указанным, в системах с большим числом компонентов тоже называются сингулярными. Такие точки будут отвечать в тройной системе недиссоциированному соединению трех компонентов, в четверной – четырех и т. д.

Система. Тело или группа тел, состоящих из большого числа частиц и находящихся во взаимодействии.

Термодинамическая система – это некая физическая система, состоящая из большого количества частиц, способная обмениваться с окружающей средой энергией и веществом. Для описания термодинамической системы используют физические величины, значения которых определяют термодинамическое состояние системы. Примерами термодинамических величин являются: температура, давление, объем, внутренняя энергия, энтропия, энтальпия, свободная энергия Гельмгольца, энергия Гиббса.

Если термодинамическое состояние системы не меняется со временем, то говорят, что система находится в состоянии равновесия. Строго говоря, термодинамические величины, приведённые выше, могут быть определены только в *состоянии термодинамического равновесия*.

Термодинамическая классификация систем – классификация по характеру связей параметров системы с окружающей средой:

1. *Система закрытая.* Какой-либо обмен энергией, веществом и информацией с окружающей средой отсутствует. Для закрытых систем характерно увеличение беспорядка (второй закон термодинамики).

- Замкнутые системы – обмениваются только энергией, но не обмениваются веществом;

- изолированные системы – любой обмен исключен.

2. *Система открытая.* Свободно обменивающиеся энергией, веществом и информацией с окружающей средой. В открытых системах могут происходить явления самоорганизации, усложнения или спонтанного возникновения порядка.

Термодинамическая система с определенным количественным соотношением компонентов является *единичной физико-химической системой (Единичная система)*. Например, смесь 10 % безводной серной кислоты и 90 % воды.

Совокупность всех единичных физико-химических систем, которые могут быть образованы из данных компонентов, называется *полной физико-химической системой (Полная система)*.

Система называется *вторичной*, если части полной системы рассматриваются как самостоятельные новые системы, компонентами которых являются соединения и компоненты, а иногда только соединения исходной системы. Исходная полная система по отношению к «вторичной системе» именуется «первичной системой». Например, если компоненты А и В образуют конгруэнтно-плавящиеся соединения $S_1, S_2 \dots S_n$, то системы $A-S_1, S_1-S_2 \dots S_{n-1}-S_n, S_n-B$ являются вторичными системами по отношению к первичной $A-B$.

Система, состоящая исключительно из твердых и (или) жидких фаз, называется *конденсированной системой*.

Системы бывают гомогенные и гетерогенные:

Система гомогенная – система, внутри которой нет поверхностей раздела, отделяющих друг от друга части системы, различающиеся по свойствам.

Система гетерогенная – система, внутри которой имеются поверхности раздела, отделяющие друг от друга части системы, различающиеся по свойствам.

По вариантности системы делятся на:

Нонвариантная термодинамическая система (Безвариантная термодинамическая система) – система, у которой число термодинамических степеней свободы равно нулю.

Одновариантная термодинамическая система – система, у которой число термодинамических степеней свободы равно единице.

Бивариантная термодинамическая система (Двухвариантная термодинамическая система) – система, у которой число термодинамических степеней свободы равно двум.

Трехвариантная термодинамическая система – система, у которой число термодинамических степеней свободы равно трем.

Многовариантная термодинамическая система – система, у которой число термодинамических степеней свободы больше трех.

По компонентности системы можно разделить на:

Система однокомпонентная – система, состоящая из одного независимого компонента.

Система двухкомпонентная (Двойная система) – система, состоящая из двух независимых компонентов.

Трехкомпонентная система (Тройная система) – система, состоящая из трех независимых компонентов.

Четырехкомпонентная система (Четверная система) – система, состоящая из четырех независимых компонентов.

Системы взаимные. Физико-химическая система, в которой протекают реакции взаимного обмена.

Системы невзаимные (Простые системы). Физико-химическая система, в которой отсутствуют химические реакции обмена, вытеснения.

Скорость нагревания. Скорость возрастания температуры, обычно измеряемая в единицах град/мин (по шкале Цельсия или Кельвина). Скорость нагревания, как правило, постоянна (температура от времени измеряется по линейному закону).

Скорость охлаждения. Скорость понижения температуры, обычно измеряемая в единицах град/мин (К/мин) (по шкале Цельсия или Кельвина). Скорость охлаждения, как правило, постоянна (температура зависит от времени по линейному закону).

Солидус. Геометрическое место точек, отвечающее температурам конца равновесной кристаллизации при охлаждении или началу плавления при нагревании сплавов на фазовой диаграмме.

В зависимости от того, представляет ли собой солидус кривую, поверхность и т. д., применяются термины: «линия солидуса» – для двойных систем, «поверхность солидуса» – для тройных систем и т. д.

Сопряженные фазы. В микроструктурном анализе – состояние веществ, сосуществующих в равновесии в единственной точке при

определенных температуре и давлении. Например, две сосуществующих фазы при двухфазном равновесии.

Составляющая. (1) Один из ингредиентов, составляющих химическую систему. (2) Фаза или их комбинация, которая встречается в характерной конфигурации микроструктуры сплава.

Сплав. Материал, полученный сплавлением металлов, неметаллов, оксидов, солей, органических веществ.

Среднее квадратичное отклонение (Стандартное отклонение). (1) В теории вероятностей и статистике наиболее распространенный показатель рассеивания значений случайной величины относительно её математического ожидания. (2) Это статистическая величина, описывающая разброс значений изучаемой величины вокруг её ожидаемого значения. Чтобы рассчитать среднее квадратичное отклонение, необходимо рассчитать дисперсию (величину разброса результатов), затем извлечь из этого числа квадратный корень. Таким образом, средним квадратичным отклонением случайной величины X называется квадратный корень из дисперсии:

$$\sigma(X) = \sqrt{D(X)}.$$

Теорема. Среднее квадратичное отклонение суммы конечного числа взаимно независимых случайных величин равно квадратному корню из суммы квадратов средних квадратичных отклонений этих величин:

$$\sigma(X_1 + X_2 + \dots + X_n) = \sqrt{\sigma^2(X_1) + \sigma^2(X_2) + \dots + \sigma^2(X_n)}.$$

Степени свободы (Термодинамические степени свободы). Независимые термодинамические параметры фаз системы, находящейся в равновесии, способные принимать в некотором интервале произвольные значения без исчезновения старых и без образования новых фаз.

Структура. В применении к кристаллу форма и размер элементарной ячейки, расположение всех атомов в пределах элементарной ячейки. В применении к микроструктуре размер, форма и расположение фаз.

Степень чистоты вещества. Символ – s , единица – массовая доля. Отношение суммарного содержания нормируемых примесей к их общему числу:

$$s = \sum \omega_i / N,$$

где ω_i – содержание каждой примеси в массовых долях; N – общее число нормируемых примесей.

Степень чистоты вещества – среднеарифметическое содержание условной единицы нормируемой примеси. Например, в нитрате свинца найдено: Fe – 0,001 %; Cu – 0,0005 %; Ca – 0,01 %; Na – 0,001 %; Cl – 0,002 %; Ag – 0,001 %; CO_3 – 0,1 %; NH_4 – 0,005 %; Mn – 0,003 %; SO_4 – 0,02 %. Сумма ω_i будет равна $1,41 \cdot 10^{-3}$ %, а степень чистоты – $1,41 \cdot 10^{-4}$ %, причем степень чистоты нитрата свинца определяют в основном примеси катионов Ca^{2+} и анионов CO_3^{2-} , SO_4^{2-} .

К техническим продуктам относят вещества, в которых содержание примесей может колебаться от 1 до 10 % и выше.

В группу химических реактивов включены вещества с содержанием примесей от 10^{-5} до 1 %. Химические реактивы подразделяют по степени их чистоты на три вида: чистые вещества (марка «ч», содержание основного компонента не ниже 98 %, а отдельных примесей от 10^{-5} до 1 %), чистые для анализа (марка «чда», содержание основного компонента не ниже 99 %, а отдельных примесей от 10^{-5} до 0,1 %) и химически чистые вещества (марка «хч», содержание основного компонента не ниже 99 %, а отдельных примесей от 10^{-5} до 0,01 %).

При концентрации микропримесей меньше 10^{-16} – 10^{-12} % вещества уже следует называть *сверхчистыми*, получить такие вещества сложно.

Например, если диоксид кремния имеет марку качества ОСЧ 10–5, то это означает, что он отнесен к категории особо чистых веществ (аббревиатура ОСЧ), в нем нормируется присутствие десяти примесей, суммарная массовая доля которых составляет $1 \cdot 10^{-5}$ % (второй индекс, цифра 5, является отрицательным десятичным логарифмом суммарной массовой доли нормируемых десяти примесей). Таким образом, массовая доля каждой из десяти примесей будет равна $1 \cdot 10^{-6}$ %.

Если в особо чистом веществе присутствуют как органические, так и неорганические примеси, то марка качества, характеризующая особо чистое состояние вещества, усложняется. Например, некоторое особо чистое вещество имеет марку качества ОСЧ 15–6, ОП 3–4. Аббревиатура ОП означает «органические примеси», а цифровые индексы 3–4 имеют тот же смысл, что и индексы, следующие за аббревиатурой ОСЧ.

Стандартное состояние. За стандартное состояние твердых веществ различного состава принято принимать состояние чистого кристаллического вещества, находящегося при данной температуре под давлением в 1 атм (101 325 Па) в виде наиболее стабильной в этих условиях модификации.

Исключение представляют фосфор и олово. Их стабильные модификации – ромбический черный фосфор и кубическая модификация серого олова – труднодоступны. Поэтому за стандартное состояние принимают для фосфора тетрафосфор (P_4 , белый фосфор), а для олова – белое олово (β -олово) при давлении в 1 атм (101 325 Па).

Стандартное состояние всех жидких веществ, включая Br_2 и Hg , различного состава – это состояние чистой жидкости находящейся при данной температуре под давлением в 1 атм (101 325 Па).

Стандартным состоянием всех газообразных веществ различного состава является состояние чистых газов, находящихся при данной температуре под давлением в 1 атм (101 325 Па).

Стандартные условия. За стандартные условия, в которых находится вещество, принимают давление в 1 атм (101 325 Па) и температуру, равную 298,15 К. Стандартные термодинамические условия введены для табулирования значений термодинамических функций. Обозначения: $\Delta H^\circ(298\text{ K})$; $\Delta G^\circ(298\text{ K})$; $S^\circ(298\text{ K})$; $C_p^\circ(298\text{ K})$.

Для химической реакции стандартные условия означают равенство температур реагентов и продуктов реакции и поддержание для каждого газообразного участника реакции постоянного давления, равного 1 атм (101 325 Па). Если все участники реакции находятся в

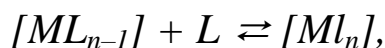
конденсированном состоянии, то также необходимо поддержание давления в 1 атм (101 325 Па).

Стандартные условия могут быть реализованы при любой постоянной температуре, однако чаще всего применяется температура, равная 298,15 К, которую в обозначениях стандартных условий вводят в сокращенной записи 298 К.

Стандартный электродный потенциал (напряжение). Символ – φ° , единица – В. Напряжение гальванического элемента, содержащего в качестве одного электрода стандартный водородный электрод, а в качестве другого электрода – измеряемый электрод, в условиях, когда активности всех участников окислительно-восстановительной реакции равны единице, а внешнее давление составляет 1 атм (101 325 Па).

Степень диссоциации. Символ – α , безразмерная величина. Отношение числа распавшихся частиц к их числу до начала процесса диссоциации. Различают: электролитическую диссоциацию, полный распад электролита на ионы в растворе ($\alpha = 1$) или частичный ($\alpha < 1$) распад растворенного вещества на ионы; термическую диссоциацию, например $\text{CaCO}_3 (\text{к}) = \text{CaO} (\text{к}) + \text{CO}_2$; фотодиссоциацию, например $\text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{Cl}$; диссоциацию вещества под действием ионизирующего излучения.

Ступенчатая константа образования комплекса. Символ – K_n , единица – $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$. Это константа равновесия какой-либо ступени реакции комплексообразования:



равная

$$K_n = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{ML}_{n-1}][\text{L}]}$$

См. также *Общая константа образования комплекса.*

Т

Твёрдое тело. Фазовое (агрегатное) состояние вещества, для которого характерна стабильность формы, объёма и теплового движения атомов, которые совершают малые колебания около положения равновесия. С точки зрения реологии, зависимость между скоростью деформации (разрушения) и напряжением сдвига (пределом прочности) имеет вид прямой, уходящей в бесконечность.

Твердость. Символ – H . (1) Свойство материала сопротивляться проникновению в него другого, более твёрдого тела – индентора. (2) Сопротивление твердого тела вдавливанию или царапанию. Объективной и однозначной характеристики твердости вещества не существует. При вдавливании твердость равна нагрузке, отнесенной к поверхности отпечатка. Вдавливается стальной шарик (Бринелля метод) или алмазная пирамидка (методы Роквелла и Виккерса). Иногда твердость измеряется высотой отскакивания шарика.

Для измерения твёрдости существует несколько шкал (методов измерения). Конкретный способ определения твёрдости выбирается исходя из свойств материала, задач измерения, условий его проведения, имеющейся аппаратуры и др.

Метод Бринелля – твёрдость определяется по диаметру отпечатка, оставляемого металлическим шариком, вдавливаемым в поверхность. Твёрдость вычисляется как отношение усилия, приложенного к шарiku, к площади отпечатка (причём площадь отпечатка берётся как площадь части сферы, а не как площадь круга (твердость по Мейеру)); размерность единиц твердости по Бринеллю Па ($\text{кг} \cdot \text{с} / \text{мм}^2$). Число твердости по Бринеллю по ГОСТ 9012-59 записывают без единиц измерения. Твёрдость, определённая по этому методу, обозначается HB , где H – hardness (твёрдость, *англ.*), B – Бринелль. *Твердость по Бринеллю* – это твердость, определяемая по уравнению:

$$HB = \frac{2p}{\pi d_{\phi} (d_{\phi} - \sqrt{(d_{\phi}^2 - d_{\epsilon}^2)})}, \text{ где } p - \text{давление, производимое на закален-}$$

ный стальной шарик, Па; $d_{ш}$ – диаметр шарика, мм; $d_{л}$ – диаметр образовавшейся в веществе лунки при вдавливании шарика в поверхность этого вещества, мм.

Метод Роквелла – твёрдость определяется по относительной глубине вдавливания металлического шарика или алмазного конуса в поверхность тестируемого материала. Твёрдость, определённая по этому методу, является безразмерной и обозначается *HR*, *HRB*, *HRC* и *HRA*; твёрдость вычисляется по формуле $HR = 100 - kd$, где d – глубина вдавливания наконечника после снятия основной нагрузки, а k – коэффициент. Таким образом, максимальная твёрдость по Роквеллу соответствует *HR 100*.

Метод Виккерса – твёрдость определяется по площади отпечатка, оставляемого четырёхгранной алмазной пирамидкой, вдавливаемой в поверхность. Твёрдость вычисляется как отношение нагрузки, приложенной к пирамидке, к площади отпечатка (причём площадь отпечатка берётся как площадь части поверхности пирамиды, а не как площадь ромба); размерность единиц твёрдости по Виккерсу кг·с/мм². Твёрдость, определённая по этому методу, обозначается *HV*.

Методы Шора:

Твёрдость по Шору (Метод вдавливания) – твёрдость определяется по глубине проникновения в материал специальной закаленной стальной иглы (индентора) под действием калиброванной пружины. В данном методе измерительный прибор именуется дюрометром. Обычно метод Шора используется для определения твердости низко-модульных материалов (полимеров).

Дюрометры и шкалы Аскера – по принципу измерения соответствует методу вдавливания (по Шору). Фирменная японская модификация метода. Используется для мягких и эластичных материалов. Отличается от классического метода Шора некоторыми параметрами измерительного прибора, фирменными наименованиями шкал и инденторами.

Твёрдость по Шору (Метод отскока) – метод определения твёрдости очень твёрдых (высокомодульных) материалов, преимущест-

венно металлов, по высоте, на которую после удара отскакивает специальный боёк (основная часть склероскопа – измерительного прибора для данного метода), падающий с определённой высоты. Твердость по методу Шора оценивается в условных единицах, пропорциональных высоте отскакивания бойка. Обозначается HS_x , где H – Hardness, S – Shore и x – латинская буква, обозначающая тип использованной при измерении шкалы.

Шкалу твердости Мооса (символ HM , безразмерная величина) применяют в минералогии. В этой шкале числами в возрастающем порядке обозначают монокристаллические вещества (минералы), расположенные таким образом, чтобы каждый последующий был способен оставлять царапину на предыдущем. Крайними веществами в шкале Мооса являются тальк (наименее твердое вещество) и алмаз:

Минералы	Тальк	Гипс	Кальцит	Флюрит	Апатит	Полевой шпат	Кварц	Топаз	Корунд	Алмаз
Единицы твердости по Моосу	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Твердые растворы. Фазы переменного состава, в которых атомы различных элементов расположены в общей кристаллической решетке. Могут быть неупорядоченными (со статистическим расположением атомов), частично или полностью упорядоченными. Экспериментально упорядоченность определяют главным образом рентгеновским структурным анализом.

Природные минералы часто представляют собой твердые растворы (см. *Изоморфизм*). Образование твердых растворов при легировании элементов и соединений имеет большое значение в производстве сплавов, полупроводников, керамики, ферритов.

Твердый раствор внедрения. Тип твердого раствора, который иногда образуется в сплавах систем, имеющих два элемента с сильно различающимися атомными размерами. Элементы малого атомного размера, такие как углерод, водород и азот, часто растворяются в

твердых металлах и образуют этот тип твердого раствора. Кристаллическая решетка похожа на решетку чистого металла, а атомы углерода, водорода и азота занимают пустоты между атомами металлов.

В твердых растворах внедрения атомы (молекулы) растворенного вещества располагаются в междоузлиях кристаллической решетки, образованной веществом – основой твердого раствора, или в стехиометрических вакансиях. В результате число атомов (молекул) в элементарной ячейке кристалла увеличивается. Классический пример твердого раствора внедрения – растворы неметаллов H, N, C, O в металлах. В твердом растворе на основе In_2Te_3 , обладающего дефектной структурой типа сфалерита, примесные атомы Sb, Bi, In и др. располагаются в стехиометрических вакансиях. Твердыми растворами внедрения являются растворы воды в цеолитах – молекулы воды располагаются в полостях структуры основного вещества. При образовании твердых растворов внедрения не требуется близости типа химической связи, а размерный фактор может играть иную роль, чем в твердом растворе замещения, а именно: максимальной взаимной растворимости компонентов способствует наибольшая разница их атомных радиусов.

Твердый раствор замещения. Твердый раствор, в котором замещающие и замещаемые атомы беспорядочно располагаются в кристаллической решетке, например $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{Cl}$.

В твердых растворах замещения растворенное вещество замещает исходное – атом на атом, ион на ион или молекула на молекулу. При этом число частиц (атомов, молекул) в элементарной кристаллической ячейке остается постоянным. Один из важнейших факторов, определяющих возможность образования твердых растворов замещения, – это размеры замещающих друг друга атомов (ионов, молекул). Согласно правилу Гольдшмидта, для образования широких по составу областей гомогенности твердых растворов при температурах, далеких от температур плавления компонентов, разница Δr в ионных радиусах замещающих друг друга ионов не должна превышать 15 %,

т.е. отношение $Dr/r \leq 15\%$ (r – меньший радиус). Аналогичное правило 15 %-ного различия атомных диаметров для твердых растворов металлов и ковалентных веществ было установлено В. Юм-Розери (1934). В настоящее время чаще используется другой размерный фактор – межатомное расстояние R . Для химических соединений с преимущественно ионной связью непрерывные твердые растворы замещения образуются при всех температурах, если $\Delta R/R < 4\text{--}5\%$ (А.С. Поваренных, 1964). Если $\Delta R/R$ лежит в пределах от 15 до 20–25 %, то даже при высоких температурах образуются только ограниченные твердые растворы, а при $\Delta R/R > 20\text{--}25\%$ заметное взаимное растворение отсутствует. Используют и другие размерные факторы: параметры кристаллической решетки, молярные объемы и т.п. При этом роль размерных факторов зависит от типа химической связи. Чем сложнее химическое соединение, тем, как правило, шире области гомогенности твердых растворов замещения. В случае молекулярных кристаллов, в частности органических, возможность образования твердых растворов замещения определяется не только размером, но и конфигурацией молекул.

Размерный фактор не всегда является решающим. Например, NaCl и PbS не образуют твердых растворов, хотя их размерные факторы (радиусы ионов, межатомные расстояния и др.) близки. Вторым необходимым фактором – химическое подобие компонентов, в частности близость типа химической связи. В качестве параметра, определяющего возможность образования твердого раствора замещения, используют различие в степени ионности связи, иногда – разность электроотрицательностей атомов замещающих друг друга элементов. Предложено использовать в качестве характеристик химического подобия температуры плавления химических соединений или энергии 17 кристаллических решеток. Для образования непрерывных твердых растворов замещения требуется, чтобы $\Delta T_{\text{пл}}/T_{\text{пл}} \leq 27\%$, $\Delta U/U < 10\%$. В случае молекулярных кристаллов важное значение имеет наличие у обоих компонентов водородных связей, а также существование у молекул собственного дипольного момента. В частно-

сти, практически неизвестны твердые растворы на основе льда, т. к. нет подобных ему веществ по указанным характеристикам.

Твердый раствор вычитания. Т. р. вычитания возникает за счет появления в кристаллической решетке вакантных узлов; они образуются при растворении одного из компонентов в химическом соединении и характерны для нестехиометрических соединений.

В твердых растворах вычитания число атомов в элементарной ячейке кристалла уменьшается по сравнению с чистым компонентом. Такие твердые растворы часто образуются на основе нестехиометрических соединений. Так, в сульфиде железа Fe_{1-x}S , который можно рассматривать как твердый раствор S в FeS, в действительности имеются свободные октаэдрические пустоты – катионные вакансии – вследствие того, что часть атомов железа имеет степень окисления III. Твердый раствор калия в KCl – также твердый раствор вычитания. В его решетке существуют анионные вакансии, в которых локализованы электроны, что обеспечивает электрическую нейтральность кристаллической решетки. В пределах области гомогенности одной и той же фазы могут наблюдаться как твердые растворы внедрения, так и твердые растворы вычитания, поэтому иногда эти типы твердых растворов объединяют под названием "твердые растворы с переменным числом атомов в элементарной ячейке".

Текучесть. Символ – φ , единица – $\text{Па}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Величина, обратная коэффициенту вязкости:

$$\varphi = \eta^{-1}.$$

Температура. Символы – T, t , единицы – К и °С. Физическая величина, характеризующая степень нагретости вещества или системы. В состоянии термодинамического равновесия температуры всех веществ, образующих систему, одинаковы. Системой единиц – СИ допускается применение двух температурных шкал: термодинамической шкалы Кельвина и стоградусной шкалы Цельсия.

Температура тройной точки. Символ – $T_{\text{ТТ}}$, единица – К. Температура равновесного сосуществования в однокомпонентной системе трех фаз: кристаллической, жидкой и газообразной.

Температура Кюри. Символ – $\theta_{\text{к}}$, единица – К. Максимальная термодинамическая температура, до достижения которой вещество еще обладает ферромагнитными свойствами. Выше температуры Кюри вещества парамагнитны.

Температура перехода вещества в сверхпроводящее состояние. Символ – $T_{\text{с}}$, единица – К. Температура, ниже которой вещества переходят в сверхпроводящее состояние, их электрическое сопротивление падает до нуля и проявляется эффект Мейснера-Оксенфельда.

Температуропроводность. Символ – α , единица – $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Физическая величина, характеризующая скорость выравнивания температуры в веществе при нестационарной теплопроводности и численно равная отношению теплопроводности λ к объемной теплоемкости:

$$\alpha = \lambda / (c_{\text{тр}} \rho),$$

где $c_{\text{тр}}$ – удельная теплоемкость вещества при постоянном давлении, Дж/(кг·К); ρ – плотность вещества, кг/м³.

Теория графов. Раздел дискретной математики, изучающий свойства графов. В общем смысле граф представляется как множество *вершин* (узлов), соединённых *рёбрами*. В строгом определении графом называется такая пара множеств $G = (V, E)$, где V есть подмножество любого чётного множества, а E – подмножество $V \times V$.

При изображении графов чаще всего используется следующая система обозначений: каждой вершине сопоставляется точка на плоскости, и если между вершинами существует ребро, то соответствующие точки соединяются отрезком. В случае ориентированного графа отрезки заменяют стрелками.

Не следует путать изображение графа с собственно графом (абстрактной структурой), поскольку одному графу можно сопоставить не одно графическое представление. Изображение призвано лишь пока-

зять, какие пары вершин соединены рёбрами, а какие – нет. Часто на практике бывает трудно ответить на вопрос, являются два изображения моделями одного и того же графа или нет. В зависимости от задачи одни изображения могут давать более наглядную картину, чем другие.

Теорию графов применяют в химии для описания структур, путей сложных реакций. Правило фаз также может быть интерпретировано как задача теории графов. Ее используют в компьютерной химии (сравнительно молодая область химии, основанная на применении теории графов).

См. также *Граф*.

Теплоемкость вещества. Символ – C , единица – Дж·К⁻¹. Равна отношению бесконечно малого количества теплоты (δQ), сообщенного веществу в каком-либо процессе, к изменению температуры этого вещества:

$$C = \frac{\delta Q}{dT}.$$

Молярная теплоемкость (символ C_n , единица – Дж·моль⁻¹·К⁻¹) – физическая величина, равная отношению истинной теплоемкости к количеству вещества:

$$C_n = C/n_x.$$

Удельная теплоемкость (символ C_m , единица – Дж·кг⁻¹·К⁻¹) – физическая величина, равная отношению истинной теплоемкости вещества к его массе:

$$C_m = C/m_x.$$

Молярная теплоемкость при постоянном давлении (символ C_p , единица – Дж·моль⁻¹·К⁻¹) определяется соотношением

$$C_p = \frac{\delta Q}{dT} \left(\frac{dH}{dT} \right)_p,$$

где δQ_p – бесконечно малое количество теплоты, полученное 1 моль вещества при постоянном давлении; H – энтальпия.

Молярная теплоемкость при постоянном объеме (символ C_V , единица – Дж·моль⁻¹·К⁻¹) определяется соотношением:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V,$$

где δQ_V – бесконечно малое количество теплоты, полученное веществом при постоянном объеме; U – внутренняя энергия.

Молярная теплоемкость вещества, находящегося в стандартном состоянии, имеет обозначения: $C_p^\circ(T)$, $C_V^\circ(T)$, $C_p^\circ(298\text{ К})$. Для одного моля идеального газа: $C_V^\circ(T) = C_p^\circ(T) - R$ – Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

Парциальная молярная теплоемкость при постоянном давлении имеет символ \bar{C}_p , и ее значение определяется частной производной.

$$\bar{C}_p = \left(\frac{\partial Q_p}{\partial T} \right)_{n_i}$$

Парциальные молярные теплоемкости могут иметь как положительное, так и отрицательное значение.

Теплота. Форма беспорядочного (теплого) движения частиц вещества (атомов, молекул, ионов, структурных элементов в коллоидных растворах и т.д.). Интенсивность беспорядочного движения частиц выражается количественной мерой теплоты – количеством теплоты Q . Количество теплоты – это количество энергии, получаемой или отдаваемой системой при теплообмене (при постоянных внешних параметрах системы, например объеме и др.). В процессе теплообмена внутренняя энергия U системы меняется в результате непосредственных взаимодействий (соударений) пограничных молекул системы с молекулами (атомами) окружающей среды. Количество теплоты Q не тождественно изменению внутренней энергии U . Внутренняя энергия U – однозначная функция параметров состояния системы, а количество теплоты Q является одной из составляющих полного изменения внутренней энергии в физическом процессе. Количество теплоты Q не может быть представлено в виде разности значений какой-либо функции параметров состояния системы. Соответственно элементарное количество

теплоты не может быть в общем случае дифференциалом какой-либо функции параметров состояния системы.

Согласно *второму началу термодинамики* в обратимых процессах элементарное количество теплоты $\delta Q = TdS$, где T – абсолютная температура системы, а dS – изменение её энтропии. Таким образом, передача теплоты системе приводит к увеличению энтропии, т.е. к возрастанию "хаоса", а отвод теплоты – к уменьшению энтропии, т.е. к повышению внутренней упорядоченности. В общем случае необратимых процессов $\delta Q < TdS$. Количество теплоты измеряется в единицах энергии – Дж.

См. также *Теплота фазового перехода, Третье начало термодинамики*.

Теплота фазового перехода. Количество теплоты, которое необходимо сообщить веществу (или отвести от него) при равновесном изобарно-изотермическом переходе вещества из одной фазы в другую (фазовом переходе I рода – кипении, плавлении, кристаллизации, полиморфном превращении и т. п.).

Для фазовых переходов II рода теплота фазового превращения равна нулю.

Равновесный фазовый переход при данном давлении происходит при постоянной температуре – температуре фазового перехода. Теплота фазового перехода равна произведению температуры фазового перехода на разность энтропий в двух фазах, между которыми происходит переход.

Различают удельную и мольную теплоту фазового перехода, отнесённые соответственно к 1 кг и 1 молю вещества.

См. также *Плавление, Полиморфизм, Энтальпия плавления*.

Термический анализ. (1) Общий термин, охватывающий ряд смежных методов, в которых измеряется зависимость параметров какого-либо физического свойства вещества от температуры. (2) Раздел материаловедения, изучающий изменение свойств материалов под воз-

действием температуры. Обычно выделяют несколько методов, отличающихся друг от друга тем, какое свойство материала измеряется:

Температура – Дифференциальный термический анализ (ДТА);

Теплота – Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК);

Масса – Термогравиметрия (ТГ) или Термогравиметрический анализ (ТГА);

Линейный размер – Термомеханический анализ (ТМА);

Объём – Дилатометрия (Дил);

Механическая жёсткость и амортизация – Динамический механический анализ (ДМА);

Диэлектрическая проницаемость и коэффициент потерь – Диэлектрический термический анализ (ДЭТА);

Газовые продукты разложения – Анализ выделяемых газов (ГТА);

Оптические свойства – Термооптический анализ (ТОА);

Форма – Визуально-политермический анализ (ВПА);

Температурный профиль – Лазерный импульсный анализ (ЛПА);

Магнитные свойства – Термомагнитный анализ (ТМА).

Под *синхронным термическим анализом* (СТА) обычно понимают совместное использование термогравиметрии (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) одного и того же образца на одном инструменте. В этом случае условия эксперимента практически одинаковы для обоих сигналов (атмосфера, скорость потока газа, давление насыщенного пара над образцом, скорость нагрева и охлаждения, термический контакт образца с тиглем и датчиком температуры, эффект излучения и т.д.). Полученная информация может быть еще более расширена при оснащении инструмента СТА системой анализа газовой фазы (ГТА) – ИК-фурье спектроскопией (ИК-фурье) или масс-спектрометрией (МС).

Все перечисленные методы объединяет то, что отклик образца записывается в зависимости от температуры (и времени).

Обычно изменение температуры осуществляется по заранее заданной программе – либо это непрерывное увеличение или уменьше-

ние температуры с постоянной скоростью (линейный нагрев/охлаждение), либо серия измерений при различной температуре (ступенчатые изотермические измерения). Применяются и более сложные температурные профили, использующие осциллирующую (обычно в виде синусоидальных или прямоугольных колебаний) скорость нагревания (термический анализ с модулированной температурой) или изменяющие скорость нагревания в ответ на изменение свойств системы (термический анализ, контролируемый образцом).

В дополнение к управлению температурой образца также важно управлять средой, в которой проводятся измерения (например, атмосферой). Измерения могут быть выполнены на воздухе или в среде инертного газа (например, аргона или гелия). Также используется восстановительная или химически активная газовая среда, образцы помещаются в воду или другую жидкость.

Термогравиметрия (Термогравиметрический анализ). Метод термического анализа, позволяющий регистрировать массу образца в зависимости от температуры или времени при нагревании или охлаждении в заданной среде с регулируемой скоростью.

Возможны два способа проведения термогравиметрического анализа (ТГА): изотермический, т. е. при постоянной температуре печи, и наиболее распространенный – динамический, т. е. при изменении температуры печи во времени (обычно при постоянной скорости нагрева).

Термоанализатор состоит из высокоточных весов с тиглями (как правило, платиновыми), которые размещаются в камере небольшой электропечи. В непосредственной близости от образца, например под донышком тигля, находится контрольная термопара, с высокой точностью измеряющая температуру. Камера печи может заполняться инертным газом для предотвращения окисления или иных нежелательных реакций. Для управления измеряющей аппаратурой и снятия показаний используется компьютер. В процессе анализа температура поднимается с постоянной скоростью, и записывается изменение массы в зависимости от температуры. Верхний предел температуры ограничен только возможностями прибора и может достигать 1500°C и более.

При синхронном ТГ-ДТА/ДСК анализе одновременно измеряется изменение теплового потока и массы образца как функция от температуры или времени, обычно при этом используется контролируемая атмосфера. Такой синхронный анализ не только увеличивает производительность измерений, но и упрощает интерпретацию результатов благодаря возможности отделить эндо- и экзотермические процессы, не сопровождающиеся изменением веса (например, фазовые переходы), от тех, при которых происходит изменение веса.

В методе ТГА высокого разрешения таковое достигается за счет наличия петли обратной связи между весом образца и его температурой. Нагрев замедляется по мере изменения массы образца, и, таким образом, температуру, при которой изменяется масса, можно установить с большой точностью. Многие современные термоанализаторы позволяют подключить к выходному штуцеру печи инфракрасный спектрофотометр для непосредственного анализа химического состава газа.

В результате получают кривые зависимости изменения массы образца (термогравиметрическая кривая, ТГ-кривая) (рис. 87) либо скорости изменения массы (дифференциальная термогравиметрическая кривая) от времени или от температуры. Воспроизводимость термогравиметрических кривых плохая, т. к. на их вид влияет много факторов – скорость нагрева, форма печи, природа материала контейнера для образца, размер частиц исследуемого образца (а иногда и их форма), его масса, плотность, теплопроводность, растворимость в нем выделяющихся газов, атмосфера в печи, место расположения термопары и т. д. Тем не менее различные участки кривой позволяют определить термическую устойчивость исходного образца, промежуточных соединений и конечного продукта. Зная состав исходного образца, можно рассчитать состав соединений на разных стадиях термического разложения. Обычно для характеристики вещества фиксируют начальную T_n и конечную T_k температуры разложения. Разность T_k и T_n называют интервалом реакции.

Массу m следует откладывать по оси ординат сверху вниз, а время t или температуру T – по оси абсцисс слева направо (рис. 87). Все определения относятся к одностадийному процессу, показанному на рис. 87.

Плато (AB) – часть ТГ-кривой с постоянной массой образца.

Начальная температура T_i (точка В) – температура (по Цельсию или Кельвину), при которой интегральное изменение массы достигает предела чувствительности термовесов.

Конечная температура T_f (точка С) – температура (по Цельсию или Кельвину), при которой интегральное изменение веса достигает максимума.

Температурный интервал реакции – разность начальной T_i и конечной T_f температур.

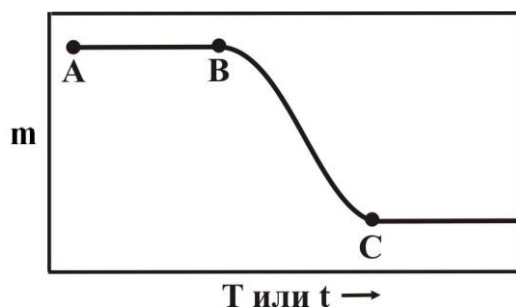


Рис. 87. Схематическая ТГ-кривая

ТГА широко используется в исследовательской практике для определения температуры деградации полимеров, влажности различных материалов, доли органических и неорганических компонентов, точки разложения взрывчатых веществ и сухого остатка растворенных веществ. Метод также пригоден для определения скорости коррозии при высоких температурах. Термогравиметрию применяют при определении температуры прокаливания осадков в гравиметрии, для автоматического гравиметрического анализа, установления состава сложных смесей, определения чистоты и термической устойчивости реагентов, изучения поведения материалов в вакууме и атмосфере различных газов, совместно с дифференциальным термическим анализом для изучения кинетики разложения твердых веществ. ТГА используют для исследования веществ, разлагающихся с выделением газообразных компонентов, например, для достаточно точного определения кислорода в сложных оксидах переходных металлов (в оксидных полупроводниках). Так, содержание кислорода в $\text{Eu}_2\text{Os}_2\text{O}_7$, установленное методами термогравиметрии и нейтронно-

активационным анализом, составляет соответственно 13,95 и 13,92 % (при теоретическом содержании 14 %). Первые термовесы создал Т. Холанд в 1915 г.

Термогравиметрия по производной. Метод, позволяющий получить первую производную термогравиметрической кривой по времени или по температуре.

Запись представляет собой производную термогравиметрической кривой. Производную следует откладывать по оси ординат, а время τ или температуру T – по оси абсцисс слева направо.

Термодинамика. Наука о наиболее общих свойствах макроскопических физических систем, находящихся в состоянии *равновесия термодинамического*, и о процессах перехода между этими состояниями. В основе термодинамики фундаментальные принципы, так называемые начала, которые выполняются независимо от конкретной природы тел, образующих систему: *первое начало термодинамики, второе начало термодинамики и третье начало термодинамики*. Поскольку термодинамика в своей основе не использует модели атомно-молекулярного строения вещества, она может применяться для исследования всех систем, для которых справедливы законы, лежащие в её основе. Результаты приложения термодинамики к исследованию физических, технических и химических систем имеют универсальный характер.

Термодинамика включает в себя следующие разделы: физическую термодинамику, химическую термодинамику (тепловые эффекты химических реакций, химические равновесия, фазовые равновесия, определение возможности химических реакций), техническую термодинамику (приложение законов термодинамики, теория тепловых двигателей, холодильных машин и др.) и термодинамику необратимых процессов.

См. также *Энергия Гельмгольца, Энергия Гиббса, Критическая температура, Критическая точка, Теплота, Термодинамика неравновесная, Термодинамические функции, Фаза, Фазовый переход*.

Термодинамика неравновесная. Наука, предметом изучения которой являются неравновесные макроскопические системы, в которых протекают необратимые процессы: химические реакции, молекулярная диффузия, вязкое течение, сопровождающееся диссипацией энергии, перенос теплоты, перенос электрического заряда и др. Полное изменение энтропии системы $dS = d_e S + d_i S$, где $d_e S$ – изменение энтропии за счет поступления теплоты в систему, $d_i S$ – изменение энтропии в результате протекания в системе необратимых процессов. В соответствии со *вторым началом термодинамики* $d_i S > 0$ всегда.

Неравновесная термодинамика начала развиваться в середине 19 в. Понятие необратимости введено в 1859 г. немецким физиком Р. Клаузиусом (R. Clausius). Первое термодинамическое рассмотрение необратимых процессов – термоэлектрических явлений – было произведено в 1854 г. английским физиком У. Томсоном (W. Thomson, Лорд Кельвин (Lord Kelvin)).

Термодинамика растворов. Изучает зависимость свойств растворов от температуры, давления и состава. Состав имеет определяющее значение для свойств растворов. Состав выражается в мольных долях x_i или в числах молей n_i – число молей каждого из n_0 компонентов системы ($i = 1, 2, \dots, n_0$).

Термодинамика химическая. Наука, предметом которой являются химические реакции и физико-химические процессы с точки зрения осуществимости их в тех или иных условиях, а также зависимости термодинамических свойств веществ от их состава, фазового (агрегатного) состояния и внешних параметров – температуры, давления и др. В узком смысле под химической термодинамикой подразумевается учение о химическом равновесии и влиянии на него исходного состава, температуры и давления с целью предсказания направления химической реакции, равновесного состава реакционной смеси и выхода целевого компонента. Учение о химическом равновесии связано с термохимией, с термодинамикой растворов, теориями

фазовых переходов и фазовых равновесий, термодинамикой поверхностных явлений, термодинамикой статистической и др.

Большой вклад в создание и развитие химической термодинамики внесли: Г.И. Гесс (русский химик, рожденный в Швейцарии, Герман Иванович Гесс, Germain Henri Hess) – основной закон термохимии, 1840, Дж. Гиббс (Gibbs Josiah Willard) – метод термодинамических потенциалов, 1876–1878, Г. Гельмгольц (Helmholtz Hermann Ludwig Ferdinand) – приложение второго начала термодинамики к химическим реакциям, 1882, Ле Шателье А.Л. (H.L. Le Chatelier) – принцип смещения равновесия, 1883–1888, Я. Вант-Гофф (J. van't Hoff) – термодинамика химических реакций и растворов, 1883–1890, В. Нернст (W. Nernst) – третье начало термодинамики, 1906, Г. Льюис (G. Lewis) – метод термодинамических активностей, 1907, Т. Де Донде (De Donder T.) – введение понятий степени полноты реакций как независимой переменной и химического сродства как функции состояния системы, 1920–1936, И. Пригожин – неравновесная термодинамика систем с химическими реакциями.

Термодинамические функции. Физические величины, значения которых определяются термодинамическими свойствами системы в данный момент времени. Термодинамическая функция – функция состояния системы, вне зависимости от пути достижения этого состояния. Важнейшую роль играют функции состояния, с помощью которых можно в явном виде выразить все термодинамические свойства системы. Такие функции называются характеристическими. Наиболее часто применяют следующие характеристические функции: внутренняя энергия $U(S, V, n_i)$, энтропия $S(U, V, n_i)$ или $S(H, p, n_i)$, энтальпия $H(S, p, n_i)$, Гиббса энергия $G(p, T, n_i)$, энергия Гельмгольца $F(V, T, n_i)$, где V – объём системы, T – термодинамическая температура, p – давление, n_i – числа молей каждого из n_o компонентов системы ($i = 1, 2, \dots, n_o$). Термодинамические свойства выражаются через саму характеристическую функцию и её частные производные. Характеристичность термодинамических функций имеет место только при указанном в скобках так называемом естественном наборе переменных.

Термопара. Устройство для измерения температур, состоящее из стержней двух разнородных металлов или сплавов, которые электрически соединены с одного конца и присоединены к вольтметру другим концом. Благодаря разности температур возникает термоЭДС (ТЭДС), которая приблизительно пропорциональна разности температур между горячим и холодным спаями.

Термопары, обычно применяемые в приборах ДТА, перечислены в табл. 11. В интервале температур от -150 до 250°C чаще всего используется медь-константановая термопара, имеющая при этих температурах очень стабильные и воспроизводимые характеристики. Термопары из благородного металла, особенно платина-платинородиевая (10 % Rh), рекомендуются для использования при измерениях, требующих высокой точности, в интервале температур 500 – 1200°C .

Таблица 11

Характеристики некоторых термопар¹

Обозначение типа термопары	Обозначение промышленного термопреобразователя	Максимальная температура рабочего конца, $^{\circ}\text{C}$	ТЭДС, мВ при температуре свободного конца 0°C
S	ТПП [Платина – 10 % родий/платина]	1760	18,693
T	ТМК [Медь/медь – никель (медь/константан)]	400	20,872
J	ТЖК [Железо/медь – никель (железо/константан)]	1200	69,553
E	ТХКн [Никель – хром/медь – никель (хромель/константан)]	1000	76,373
K	ТХА [Никель – хром/никель – алюминий (хромель/алюмель)]	1370	54,886
A-1	ТВР [Вольфрам – рений/вольфрам – рений]	2500	33,640

¹ГОСТ Р 8.585–2001 ГСИ «Термопары. Номинальные статистические характеристики преобразования».

Тетраэдр (Правильный тетраэдр, правильная пирамида). Фигура состава (координатный симплекс) простой четверной системы, в которой отсутствуют реакции обмена или вытеснения (рис. 88). Вер-

шины тетраэдра отвечают стопроцентному содержанию чистых компонентов А, В, С и D, ребра – шести бинарным системам А–В, А–С, В–С, А–D, С–D и В–D, грани – четырем тройным системам А–В–С, А–D–С, А–D–В и С–D–В. Четвертные составы отвечают точкам, расположенным внутри тетраэдра. Таким образом, тетраэдр является координатным симплексом, в котором отражены координатные симплексы более низкой мерности – точка (отвечает составу однокомпонентной системы), линия (отвечает составу бинарной системы), треугольник (отвечает составу тройной системы).

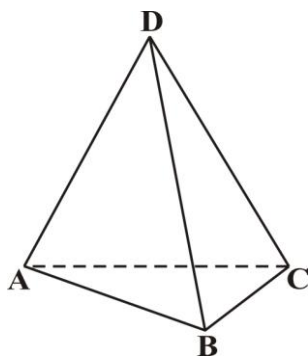


Рис. 88. Координатный симплекс простой четверной системы

Тигель. Резервуар (емкость) для получения и выдержки расплавленного или твердого состава.

Титр раствора вещества. Символ – T , единица – г/мл. Концентрация стандартного раствора, равная массе m_X вещества X, содержащегося в 1 мл раствора:

$$T_X = m_X / V_p,$$

где V_p – объем раствора.

Ток. Поток переноса электрического заряда за единицу времени или электрический ток.

Топливный элемент. См. *Химический источник тока*.

Топология. Подраздел математики, занимающийся изучением свойств фигур (или пространств), которые сохраняются при непрерыв-

ных деформациях, таких, например, как растяжение, сжатие или изгибание. Непрерывная деформация – это деформация фигуры, при которой не происходит разрывов (т.е. нарушения целостности фигуры) или склеиваний (т.е. отождествления ее точек). Такие геометрические свойства связаны с положением, а не с формой или величиной фигуры. В отличие от евклидовой и римановой геометрий, геометрии Лобачевского и других геометрий, занимающихся измерением длин и углов, *топология имеет неметрический и качественный характер*. В научно-популярной литературе топологию часто называют «геометрией на резиновом листе», поскольку ее наглядно можно представлять себе как геометрию фигур, нарисованных на идеально упругих резиновых листах, которые подвергаются растяжению, сжатию или изгибанию.

Топология химических диаграмм. Отдел физико-химического анализа, изучающий общий строй химических диаграмм, т.е. общие черты того или иного типа химических диаграмм. Согласно топологии химических диаграмм всякая химическая диаграмма представляет собой комплекс (совокупность) геометрических элементов (точек, линий, поверхностей и т.д.), каждый из которых, согласно *принципу соответствия*, отвечает определенной фазе или определенной совокупности фаз, находящихся в равновесии. Из этого комплекса можно выделить прежде всего ту его часть, которая изображает состав системы – диаграмму состава. Эта часть для невзаимных систем, т.е. систем, в которых не могут идти реакции замещения или вытеснения, представляет собой симплекс – фигуру, идя по сторонам или ребрам которой, нельзя перейти от любой данной вершины к любой другой, не заходя в какие-либо промежуточные (т. о., в симплексе нельзя провести диагональные сечения). Диаграммой состава однокомпонентной системы является нульмерный симплекс (точка), двойной – одномерный (отрезок прямой), тройной – двумерный (треугольник), четверной – трехмерный (тетраэдр) и т.д. Диаграмму состава невзаимных систем называют координатным симплексом. Для взаимных систем, т.е. систем, в которых может идти реакция обмена или вытеснения, диаграмма представляет собой более сложный комплекс, ко-

торый можно разложить на два или более симплекса. В диаграммах состояния гетерогенных систем кроме координатного симплекса имеется еще часть, которая носит название фазового комплекса; эта часть состоит из геометрических элементов (точек, линий, поверхностей и т.д.), изображающих состояние фаз, образующих данную систему. Кроме диаграммы состава и фазового комплекса в диаграммах состояния имеются еще соединяющие их элементы. Эти элементы вместе с диаграммой состава образуют координатный остов. Таким образом, диаграмма состояния гетерогенной системы состоит из координатного остова и фазового комплекса.

На рис. 89 изображена диаграмма конденсированного состояния двойной системы с эвтектикой. Здесь $A'B'$ – координатный симплекс, $AA'B'B$ – координатный остов, AEB – фазовый комплекс, состоящий из эвтектической точки E и двух ветвей (EA и EB) кривой ликвидуса. На рис. 90 изображена диаграмма (пространственная) состояния тройной системы с эвтектикой, а на рис. 91 – ее проекция на плоскость диаграммы состава (плоская диаграмма состояния). Треугольник $A'B'C'$ – координатный симплекс, который с вертикальными ребрами и гранями трехгранной призмы образует координатный остов; три же пересекающиеся поверхности Ae_1Ee_2 , Be_1Ee_3 , Ce_2Ee_3 образуют фазовый комплекс. На плоской диаграмме (рис. 91) соединительные элементы сливаются с ограничением координатного симплекса (точки A' , B' , C' и стороны треугольника $A'B'$, $A'C'$, $B'C'$), и поэтому координатный остов здесь не отличается от координатного симплекса, а фазовый комплекс образован тройной эвтектикой E , тремя пограничными кривыми Ee_1' , Ee_2' , Ee_3' и тремя полями $Ae_1'Ee_3'$, $Be_1'Ee_2'$ и $Ce_2'Ee_3'$.

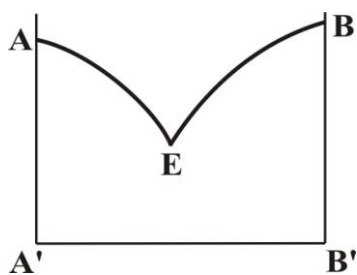


Рис. 89. Диаграмма конденсированного состояния двойной системы с эвтектикой

Из задач, решаемых топологией химических диаграмм, можно указать на разбиение соединительными прямыми диаграммы состояния системы, в которой образуется химическое соединение, на более простые диаграммы. Топология химических диаграмм разработана главным образом Н.С. Курнаковым.

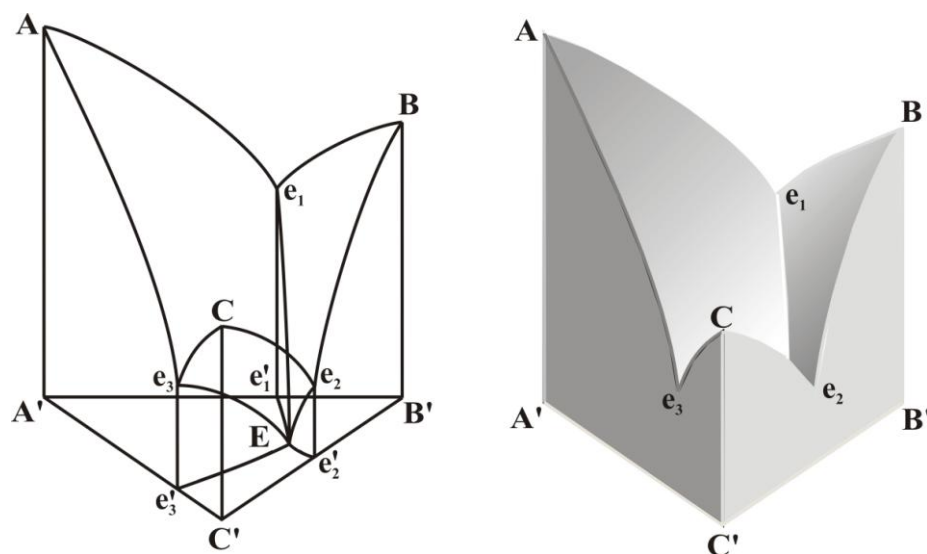


Рис. 90. Пространственная диаграмма состояния тройной системы с эвтектикой

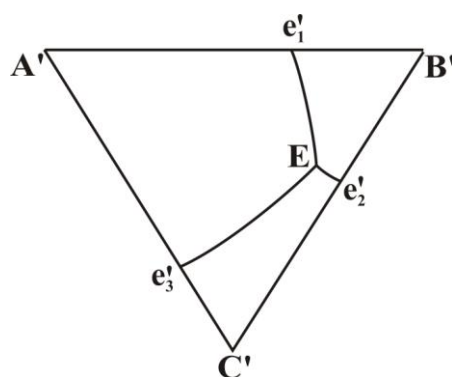


Рис. 91. Плоская диаграмма состояния тройной системы с эвтектикой

Точка изобразительная. Точка, изображающая на диаграмме или в фигуре параметры данной системы или фазы.

Точка плавления. Температура, при которой чистый материал, химическое соединение или эвтектика переходит из твердого состояния в жидкость; температура, при которой жидкое и твердое состояния находятся в равновесии.

Точки сопряженные. Совокупность двух или нескольких изобразительных точек на диаграмме или в фигуре, соответствующих фазам, находящимся в равновесии между собой.

Точка фазового перехода. При установленном давлении – температура (или при установленной температуре – давление), при которой две твердые фазы существуют в равновесии.

Третье начало термодинамики. Постулат о предельных значениях энтропии и её изменениях в процессах, происходящих вблизи абсолютного нуля температуры.

Согласно *второму началу термодинамики* энтропия определяется дифференциальным соотношением:

$$dS = \frac{\delta Q}{T},$$

с точностью до постоянной интегрирования, которая, в общем, не зависит от температуры, но могла бы быть разной для различных систем в состоянии равновесия. Соответствующие неопределённые постоянные должны быть и у термодинамических потенциалов. На основании электрохимических исследований немецкий учёный В. Нернст (W. Nernst) в 1906 г. пришёл к выводу, что эти постоянные интегрирования не зависят от давления, фазового (агрегатного) состояния и других характеристик вещества. Этот принцип называют тепловой теоремой Нернста.

Позднее, в 1911 г., М. Планк (M. Planck) показал, что энтропия всех тел в состоянии *термодинамического равновесия* стремится к нулю по мере приближения температуры к абсолютному нулю:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0,$$

поскольку постоянную интегрирования в выражении для теплоты $\delta Q/T$ всего цикла бесконечно медленного циклического процесса, в котором термодинамическая система последовательно получает малые количества теплоты δQ при соответствующих значениях абсолютной температуры T :

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0,$$

можно считать равной нулю.

Из третьего начала термодинамики вытекает ряд важных выводов – о недостижимости абсолютного нуля; о стремлении удельной теплоёмкости c_p и c_v , коэффициента теплового расширения, температурного коэффициента давления $(dp/dT)_v$ к нулю при $T \rightarrow 0$.

См. также *Первое начало термодинамики*, *Второе начало термодинамики*.

Тройной сплав. Сплав, который содержит три компонента.

Тройная система. Полный ряд композиций, произведенных смешиванием трех компонентов во всех пропорциях (соотношениях).

У

Удельная теплоемкость. См. *Теплоемкость*.

Удельное количество теплоты. Символ – q , единица – Дж/кг. Отношение количества теплоты, полученного или переданного системой, к массе m системы:

$$q = Q/m.$$

Удельный вес. Символ – γ , единица – Н·м⁻³. Величина, равная отношению веса, т.е. силы тяжести, к объему:

$$\gamma = G/V,$$

где G – вес вещества, Н; V – объем, м³.

Удельный вес зависит от ускорения свободного падения g и может быть выражен как произведение плотности вещества X на ускорение свободного падения:

$$\gamma = \rho_X g.$$

Условная вариантность. Вариантность в том случае, когда один или несколько параметров системы приняты постоянными.

Ф

Фаза системы. Символ – P (Phase – фаза). Часть объема равновесной системы, однородная во всех своих точках по химическому составу и физическим свойствам и отделенная от других частей того же объема поверхностью раздела.

См. также *Правило фаз*.

Фаза. Совокупность гомогенных частей термодинамической системы, одинаковых по всем свойствам, не зависящим от массы (или вся термодинамическая система, если она гомогенна). Фаза – понятие, а не физическая величина. Понятие фазы не относится к очень малым объемам и к системам с очень развитой поверхностью.

Фаза переменного состава. Фаза, непрерывно меняющая свой состав при непрерывном изменении параметров системы, например непрерывный ряд твердых растворов $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{Cl}$.

Фаза постоянного состава. Фаза, состав которой остается неизменным при изменении параметров системы, например NaCl , KCl , CaCl_2 , KCaCl_3 .

Фаза конденсированная. Фаза, находящаяся в твердом или жидком агрегатном состоянии.

Фазовый переход (Фазовое превращение). В термодинамике переход вещества из одной термодинамической фазы в другую при изменении внешних условий. На фазовой диаграмме при изменении её интенсивных параметров (температуры, давления и т. п.) фазовый переход происходит, когда система пересекает линию, разделяющую две фазы. Поскольку разные термодинамические фазы описываются различными уравнениями состояния, всегда можно найти величину, которая скачкообразно меняется при фазовом переходе.

Так как разделение на термодинамические фазы – более мелкая классификация состояний, чем разделение по агрегатным состояниям

вещества, далеко не каждый фазовый переход сопровождается сменой агрегатного состояния. Однако любая смена агрегатного состояния есть фазовый переход.

Наиболее часто рассматриваются фазовые переходы при изменении температуры, но при постоянном давлении (как правило, равном 1 атмосфере). Именно поэтому часто употребляют термины «точка» (а не линия) фазового перехода, температура плавления и т. д. Разумеется, фазовый переход может происходить и при изменении давления, и при постоянных температуре и давлении, но при изменении концентрации компонентов (например, появление кристалликов соли в растворе, который достиг насыщения).

Классификация фазовых переходов.

При *фазовом переходе первого рода* скачкообразно изменяются самые главные, первичные экстенсивные параметры: удельный объём, количество запасённой внутренней энергии, концентрация компонентов и т. п. Имеется в виду скачкообразное изменение этих величин при изменении температуры, давления и т. п., а не скачкообразное изменение во времени.

Наиболее распространённые примеры *фазовых переходов первого рода*:

1. плавление и кристаллизация;
2. кипение и конденсация;
3. сублимация и десублимация.

В случае *фазового перехода первого рода* выделяется (или поглощается) определённое количество энергии, которая называется *теплотой фазового перехода*. Для того чтобы фазовый переход не останавливался, требуется непрерывно отводить (или подводить) это тепло либо компенсировать его совершением работы над системой.

В результате в течение этого времени точка на фазовой диаграмме, описывающая систему, «замирает» (т.е. давление и температура остаются постоянными) до полного завершения процесса.

При *фазовом переходе второго рода* плотность и внутренняя энергия не меняются, так что невооружённым глазом такой фазовый

переход может быть незаметен. Скачок же испытывают их производные по температуре и давлению: теплоёмкость, коэффициент теплового расширения, различные восприимчивости и т. д.

Фазовые переходы второго рода происходят в тех случаях, когда меняется симметрия строения вещества (симметрия может полностью исчезнуть или понизиться). Описание фазового перехода второго рода как следствие изменения симметрии даётся теорией Ландау. В настоящее время принято говорить не об изменении симметрии, а о появлении в точке перехода параметра порядка, равного нулю в менее упорядоченной фазе и изменяющегося от нуля (в точке перехода) до ненулевых значений в более упорядоченной фазе.

Наиболее распространённые примеры фазовых *переходов второго рода*:

1. прохождение системы через критическую точку;
2. переход парамагнетик-ферромагнетик или парамагнетик-антиферромагнетик (параметр порядка – намагниченность);
3. переход металлов и сплавов в состояние сверхпроводимости (параметр порядка – плотность сверхпроводящего конденсата);
4. переход жидкого гелия в сверхтекучее состояние (параметр порядка – плотность сверхтекучей компоненты);
5. переход аморфных материалов в стеклообразное состояние.

Современная физика исследует также системы, обладающие фазовыми переходами третьего или более высокого рода. В последнее время широкое распространение получило понятие квантовый фазовый переход, т.е. фазовый переход, управляемый не классическими тепловыми флуктуациями, а квантовыми, которые существуют даже при абсолютном нуле температур, где классический фазовый переход не может реализоваться вследствие теоремы Нернста.

Фазовая диаграмма. Графическое представление температурных пределов существования фаз в сплаве или керамической системе, существующих при нагревании или охлаждении. Фазовая диаграмма может быть диаграммой равновесного состояния, аппроксимацией к

диаграмме состояния или представлять метастабильные условия существования фаз. Синоним диаграммы состояний. См. также *Диаграмма фазовых превращений, Изобарная диаграмма, Изоконцентрационная диаграмма, Изотермная диаграмма (Изотермическая диаграмма), Поликонцентрационная диаграмма, Полибарная диаграмма, Политермная диаграмма, Физико-химическая диаграмма.*

Фазовое соотношение. Соотношение фаз при определенной температуре в системе.

Фазы соравновесные (Сосуществующие фазы). Какие-либо фазы системы, находящиеся между собой в равновесии.

Фазы сопряженные. Любые две из соравновесных фаз.

Фигуративная точка. Точка, представляющая в выбранной системе координат состояние и условия существования системы. На фазовой диаграмме можно выделить поля существования фаз – поверхностей, образованных фигуративными точками, охватывающими все возможные сочетания параметров существования той или иной фазы.

Физико-химическая диаграмма (Диаграмма). Физико-химическая фигура в тех случаях, когда она целиком помещается на плоскости или же в проекции на плоскость как всей фигуры (не помещающейся на плоскости), так и ее отдельных частей.

Физико-химическая равновесная диаграмма, или равновесная диаграмма – это физико-химическая диаграмма системы, находящейся в равновесии.

Участки равновесной диаграммы, отвечающие стабильным состояниям, называются стабильными участками (например, стабильная ветвь кривой ликвидуса), а участки, отвечающие метастабильным состояниям, – метастабильными участками.

Физико-химическая диаграмма состав–состояние–свойство.

Физико-химическая диаграмма, изображающая зависимость между параметрами свойства и параметрами состава и состояния.

Физико-химическая диаграмма состав–свойство (Диаграмма состав–свойство). Физико-химическая диаграмма, изображающая зависимость между параметрами состава и свойством системы.

Физико-химическая диаграмма состояние–свойство (Диаграмма состояние–свойство). Физико-химическая диаграмма, изображающая зависимость между параметрами состояния и свойства системы.

Физико-химическая диаграмма свойство–свойство (Диаграмма свойство–свойство). Физико-химическая диаграмма, изображающая зависимость между параметрами свойств системы.

Физико-химические принципы создания неорганических материалов. Для создания неорганических материалов с заданными свойствами и разработки рациональных методов их получения необходимо опираться на систему фундаментальных физико-химических принципов (Третьяков Ю.Д. и сотр.).

1. *Принцип периодичности*, являющийся конкретным проявлением закона Менделеева. Упорядоченное в соответствии с периодическим законом множество химических элементов подразделяется на подмножества, т.е. достаточно замкнутые области элементов, соответствующие металлам, ферромагнетикам, сверхпроводникам, диэлектрикам, полупроводникам и полуметаллам. Практически все керамические электролиты с высокой катионной проводимостью являются соединениями металлов IА-группы (лития, натрия, калия, рубидия, цезия) или IV-группы (меди, серебра), а электролиты с высокой анионной проводимостью – соединениями наиболее активных неметаллов (фтора, хлора, кислорода). Химические элементы, входящие в состав современной конструкционной керамики, также образуют в короткопериодном варианте периодической системы компактную

группу, в которую входят бериллий, бор, углерод, азот, кислород, магний, алюминий, кремний, титан и цирконий (рис. 92). Наиболее широко используют бинарные соединения, образованные попарно этими элементами (в первую очередь – оксиды алюминия и циркония, нитрид и карбид кремния).

	Be ⁴	B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸
	Mg ¹²	Al ¹³	Si ¹⁴		
			²² Ti		
			⁴⁰ Zr		

Рис. 92. Важнейшие керамикообразующие элементы

2. *Принципы химического, термодинамического структурного подобия.* Пример эффективного использования принципа химического подобия – открытие суперионного проводника с уникально высокой медьонной проводимостью. По аналогии с известным сереброионным проводником Ag_4RbI_5 была сделана попытка синтезировать соединение Cu_4RbI_5 , но когда это не удалось, часть йода заменили химически подобным хлором и получили высокопроводящий однофазный материал $\text{Cu}_4\text{RbI}_{7/4}\text{Cl}_{13/4}$.

Принцип структурного подобия можно иллюстрировать на примере сверхпроводящих купратов. Структуры большинства из них являются производными от структуры перовскита ABO_3 , сочетающими в себе элементы структур перовскита и поваренной соли.

3. *Принцип антиподобия* используют в технологии твердофазных материалов. Например, при выращивании монокристаллов ферритов из оксидных расплавов в качестве основного компонента последних применяют PbO , поскольку существенные различия в электронной структуре ионов Pb (II) и Fe (III) обуславливают нерастворимость оксида свинца в феррошпинелях и предотвращают возможность химического загрязнения последних.

4. *Принципы непрерывности и соответствия компонентов равновесной системы* составляют фундамент физико-химического анализа, а *принцип совместимости* сводится к утверждению, что любой набор компонентов может составить физико-химическую систему. Этот принцип, выражающий важное и достаточно очевидное суждение об отсутствии индифферентности химически различных веществ, практически реализован в процессах сварки разнородных материалов, включая керамические.

5. *Принцип ограничения числа независимых параметров состояния в равновесной системе*, хорошо известный каждому химику как правило фаз Гиббса, означает, что из множества параметров состояния, характеризующих любую равновесную систему с участием материалообразующих твердых фаз, лишь немногие независимы, и их число (число степеней свободы F (Freedom)) определяется соотношением $F = C - P + 2$, где C – число компонентов (Component), P – число сосуществующих фаз (Phase). Правило фаз является основой для осуществления любых высокотемпературных процессов получения материалов, в частности содержащих переходные металлы, которые способны сравнительно легко изменять степень окисления. См. *Правило фаз Гиббса*.

6. *Принцип структурного разупорядочения и непостоянства состава*. Идеальный атомный или ионный порядок в кристаллической решетке твердого тела возможен (да и то лишь теоретически) при 0 К. При любой температуре, отличной от абсолютного нуля, неизбежно разупорядочение решетки, т.е. появление в кристалле точечных дефектов. Если кристалл находится в равновесных условиях, то концентрации различных дефектов взаимосвязаны и квазихимическое приближение, основанное на применении закона действующих масс, позволяет найти зависимость концентрации любого сорта дефектов от параметров состояния.

7. Закону постоянства состава, применимому в химии твердого тела, соединениям с молекулярным типом связи противостоит *принцип непостоянства состава* любых других твердофазных соедине-

ний. Представления о переменном составе кристаллических соединений получили прочную базу после того, как Шоттки и Вагнер, используя метод статистической термодинамики, установили взаимосвязь между дефектами кристаллической решетки и нестехиометрией и доказали неизбежность появления последней в любых бинарных и более сложных ионных кристаллах.

8. *Принцип химического усложнения* исключительно широко используется в неорганическом материаловедении (приемы легирования или модифицирования).

При исследовании процессов легирования твердофазных материалов необходимо в первую очередь выяснить: 1) какие микродобавки вводить, чтобы вызвать желаемый эффект изменения свойств; 2) как вводить микрокомпоненты, чтобы эффект легирования был достаточно воспроизводим; 3) от каких примесей следует избавляться и какие из них более или менее безвредны. Необходимо также предостеречь от чрезмерного увлечения химическим усложнением твердофазного материала, поскольку оно может оказаться (из-за флуктуационных явлений) причиной невоспроизводимости свойств, особенно у материалов, используемых в микроэлектронике.

9. *Принцип структурного усложнения* является следствием того, что добавки обычно имеют ограниченную растворимость и задолго до достижения ее предела вызывают структурные усложнения, подобные изменениям в нестехиометрических фазах.

Например, в решетку ферритов $R_3Fe_5O_{12}$ со структурой граната (где R – самарий, гадолиний, диспрозий, эрбий) удастся внедрить атомы фтора в присутствии кальция, так как последний является акцептором и компенсирует избыточный заряд фтора по уравнению реакции:



Эффект настолько велик, что образуются твердые растворы состава $R_{3-x}Ca_xFe_5O_{12}F_x$ с широкой областью гомогенности ($0 \leq x \leq 1$).

10. *Принцип фазового усложнения* послужил основой для создания принципиально нового класса композиционных материалов на

металлической или полимерной основе. Так, композиты «оксид алюминия – металл» вдвое прочнее, чем обычная алюмооксидная керамика; они к тому же термостойки и непроницаемы по отношению к жидкостям и газам в высокотемпературной окислительной среде.

Принцип фазового усложнения был с успехом использован для создания так называемых дисперсоидов – твердых электролитов типа $\text{AgI}(\text{+Al}_2\text{O}_3)$, $\text{CuCl}(\text{+Al}_2\text{O}_3)$, $\text{LiI}(\text{+Al}_2\text{O}_3)$, $\text{HgI}_2(\text{+Al}_2\text{O}_3)$, которые при наличии равномерно распределенных частиц оксида алюминия с размером <1 мкм обладают ионной проводимостью, на два-три порядка превышающей таковую для однофазного электролита.

11. *Принцип химической, гранулометрической и фазовой однородности* должен последовательно соблюдаться при изготовлении многих твердофазных материалов со специальными свойствами. Особенно чувствительны к степени химической и гранулометрической однородности многокомпонентные материалы, такие как полупроводниковые стекла, ферриты, пьезоэлектрики. Чем сложнее материал в химическом и фазовом отношении, тем труднее обеспечить воспроизводимость его свойств.

12. *Принцип метастабильного многообразия.* В отличие от равновесного состояния системы, которое является единственно возможным для данного набора параметров, характеризующих эту систему, число неравновесных состояний неопределенно велико. Более того, в твердых фазах эти состояния могут быть кинетически достаточно устойчивы. Это создает предпосылки для метастабильного многообразия материалов, формируемых на основе одной и той же химической композиции.

Метастабильное многообразие может быть одновременно и благом, и злом, так как многообразие материалов, формируемых из одной и той же химической композиции, желательно, если оно полностью управляемо технологом, и крайне нежелательно, когда по субъективным или объективным причинам такое управление невозможно.

Физико-химический анализ (ФХА). Физико-химический анализ (ФХА) изучает зависимости между составом и свойствами макроско-

пических систем, составленных из нескольких исходных веществ (компонентов). Для ФХА характерно представление этих зависимостей графически в виде *диаграммы состав–свойство*. Так как свойства системы зависят не только от ее состава, но и от других факторов, определяющих состояние системы, – давления, температуры, степени дисперсности, напряженностей гравитационного и электромагнитного полей, а также времени наблюдения, – то в общей форме говорят о диаграммах «фактор равновесия–свойство», или о физико-химических (химических) диаграммах. На этих диаграммах все химические процессы, происходящие в системах при изменении какого-либо фактора равновесия – образование и распад химического соединения, появление и исчезновение твердых и (или) жидких растворов и т. п., выражаются как геометрические изменения комплекса линий, поверхностей и точек, который образует диаграмму. Поэтому анализ геометрии диаграмм позволяет делать заключения о соответствующих процессах в системе.

Два основных принципа ФХА были сформулированы Н.С. Курнаковым.

Принцип соответствия – каждой совокупности фаз, находящихся в данной системе в равновесии в соответствии с *правилом фаз*, на диаграмме отвечает определенный геометрический образ. На основании этого принципа Н.С. Курнаков определил ФХА как геометрический метод исследования химических превращений.

Принцип непрерывности – при непрерывном изменении параметров, определяющих состояние системы, свойства отдельных ее фаз изменяются непрерывно. Свойства же системы в целом изменяются также непрерывно, но при условии, что не возникают новые фазы и не исчезают старые; если же число фаз меняется, то изменяются и свойства системы, причем, как правило, скачкообразно.

Еще один принцип – *принцип совместимости* – был предложен Я.Г. Горощенко. Он утверждает, что любой набор компонентов, независимо от их числа и физико-химических свойств, может составить систему. Из него следует, что диаграмма любой системы содержит

все элементы частных систем (подсистем), из которых она составлена. В общей системе элементы трансляции частных систем совмещаются с геометрическими образами на диаграмме, возникающими как отображение процессов, протекающих с участием всех компонентов общей системы.

Одним из основных направлений теории ФХА является изучение *топологии химических диаграмм*. Преимущество ФХА заключается в том, что он не требует выделения продукта взаимодействия компонентов из реакционной смеси, вследствие чего метод позволяет исследовать химические превращения в растворах, сплавах (особенно металлических), стеклах, которые практически невозможно исследовать с применением классических методов. Широкое использование ФХА получил при исследовании комплексообразования в растворах с целью выяснения состава и определения устойчивости соединений. График состав–свойство имеет обычно один экстремум, как правило, максимум. В простых случаях максимум соответствует молярному отношению компонентов системы, представляющему стехиометрию комплексного соединения. В общем случае точки экстремумов на кривых (или поверхностях), а также точки перегибов не отвечают составу образующихся в системе химического соединения, но в пределе, когда степень диссоциации соединения равна нулю, непрерывная кривая зависимости свойства от состава распадается на две ветви, пересекающиеся в сингулярной точке, абсцисса которой отвечает составу соединения.

Диаграммы состав–свойство лежат в основе аналитических методов (колориметрия, потенциометрия и др.). Для использования какого-либо свойства в аналитических целях желательно, чтобы существовала аддитивная зависимость значений этого свойства от состава. Поэтому важное значение уделяется рациональному выбору свойства (в частности, прямого или обратного, например электропроводности или электросопротивления), а также выбору способа выражения концентрации компонентов системы (массовые, молярные, объемные, эквивалентные доли или проценты). В современном ФХА число ис-

пользуемых свойств системы составляет много десятков. В принципе можно применять любое свойство, которое может быть измерено или вычислено. Например, при решении теоретических вопросов, в частности при выводе различных типов диаграмм, используют какой-либо термодинамический потенциал, который не может быть измерен непосредственно. При выборе свойства необходимо учитывать как возможную точность определения его значений, так и его чувствительность к происходящим в системе химическим превращениям. Например, плотность вещества может быть определена с большой точностью, но она малочувствительна к образованию соединения, тогда как твердость чутко реагирует на химическое взаимодействие в системе, однако мала точность ее определения. Для ФХА характерно параллельное исследование и сопоставление результатов определения нескольких свойств, например электропроводности, твердости.

Среди химических диаграмм особое место занимают диаграммы плавления (плавкости), диаграммы растворимости, диаграммы давления пара, которые являются вариантами диаграмм состояния. На таких диаграммах любая точка, независимо от того, находится она на какой-либо линии или поверхности диаграммы или нет, описывает состояние системы. Диаграмма состояния есть основа диаграммы любого свойства, т. к. значение каждого из свойств системы зависит в общем случае и от состава, и от температуры, и от давления, т.е. от всех факторов равновесия, соотношение между которыми дает диаграмма состояния. Все шире исследуют и используют на практике диаграммы, показывающие зависимость состояния системы одновременно от двух важнейших факторов равновесия – давления и температуры. Эти диаграммы обозначают как p – T – x -диаграммы (x – молярная доля компонента). Даже для двойной системы построение p – T – x -диаграммы требует использования пространств, системы координат, поэтому диаграммы состав-свойство для двойных и более сложных систем строятся и исследуются, как правило, при постоянных давлении, температуре, других внешних факторах. Сложность построения химических диаграмм потребовала развития соответствующих методов графического изображения.

Применение ФХА. ФХА способствовал решению теоретических проблем химии, в частности созданию *теории строения химического соединения переменного состава*. При непрерывном изменении состава системы её компоненты могут образовать химическое соединение. Если оно не диссоциировано и имеет постоянный состав (*дальтонид*), на диаграммах состав–свойство наблюдается сингулярная точка. Образованию химического соединения переменного состава (*бертоллида*) соответствует пологий максимум на диаграммах состояния, в котором линии (или поверхности) ликвидуса и солидуса касаются; в этом случае на диаграмме состав–свойство сингулярная точка отсутствует.

ФХА является основой создания новых и модифицирования известных материалов – сплавов, полупроводников, стекол, керамики. Этот метод позволяет обнаружить соединения (например, CuAu), существование которых невозможно подтвердить другими методами анализа.

На физико-химических диаграммах базируются многие технологические процессы, связанные, в частности, с кристаллизацией, ректификацией, экстракцией, т. е. с разделением фаз. Подобные диаграммы указывают, в частности, на условия выделения соединений, выращивания монокристаллов. *Метод остаточных концентраций* позволяет исследовать реакции осаждения химических соединений в результате взаимодействия в растворах. По этому методу состав твердых фаз – продуктов реакции – определяется разностью между содержанием реагирующих компонентов в ряду исходных смесей и в соответствующих равновесных растворах по окончании взаимодействия. При этом строится диаграмма зависимости равновесных концентраций реагирующих компонентов в растворе от отношения между ними в исходных смесях. Параллельно обычно изменяют рН, электропроводность растворов, поглощение света суспензией, другие свойства.

В классическом ФХА системы исследовались только в равновесном состоянии. Приближение к равновесию часто требует большого времени либо вообще труднодостижимо, поэтому для практического использования метода необходимо изучение систем в неравновесном

состоянии, в частности в процессе приближения к равновесию. Строго говоря, неравновесными считаются системы, в которых участвуют метастабильные модификации веществ, способные существовать сколь угодно продолжительное время. Технологическое применение материалов в неравновесном состоянии, например стеклообразных металлических сплавов, композиционных материалов, стеклообразных полупроводников, привело к необходимости изучения диаграмм состав-свойство для заведомо неравновесных систем.

ФХА оказался плодотворным для исследования и синтеза новых соединений в результате необратимых реакций в неравновесных системах. Исследование систем в процессе перехода в равновесное состояние позволяет установить существование не только конечных продуктов реакции, но и промежуточных веществ, а также образующихся нестойких веществ. Кинетический фактор, т. е. скорость превращения (скорость приближения к равновесию), теперь рассматривается на равных правах с другими критериями и другими свойствами. На свойства системы существенное влияние оказывает ее дисперсность – молекулярно-дисперсное распределение компонентов (субмикроскопическое состояние), состояние коллоидного раствора и т. д., вплоть до монокристаллического состояния.

Развитие ЭВМ привело к тому, что в ФХА значительно усилилась роль аналитической формы выражения зависимостей свойств системы от ее состава. Это облегчает хранение информации (компьютерные системы позволяют собирать и хранить справочный материал по диаграммам и в графическом виде) и в особенности математическую обработку результатов, которая прежде применялась в основном лишь при исследовании комплексообразования в растворах. Расчетные методы позволяют извлечь дополнительную информацию из химических диаграмм, например, определять степень диссоциации соединения в расплаве на основании анализа кривизны линии ликвидуса для двойных систем или изменение свободной энергии системы при обмене солей исходя из формы изотерм поверхности ликвидуса для тройных взаимных систем. Привлечение различных теорий твер-

дого тела, моделей жидкости и состояний газовых смесей, наряду с обобщением экспериментальных данных, позволяет получать физико-химические диаграммы (или их элементы) расчетным путем.

Исторический очерк. Основная идея ФХА была высказана М.В. Ломоносовым (1752), первые попытки установить образование в системе химического соединения исходя из зависимости ее свойств от состава относятся к началу 19 в. В середине 19 в. работами П.П. Аносова (1831), Г.К. Сорби (1864), Д.К. Чернова (1869) были заложены основы металловедения; Д.И. Менделеевым впервые был проведен геометрический анализ диаграмм состав-свойство на примере изучения гидратов серной кислоты. К этому же периоду относятся работы В.Ф. Алексеева о взаимной растворимости жидкостей, Д.П. Коновалова – об упругости пара растворов (законы Коновалова), И.Ф. Шредера – о температурной зависимости растворимости. На рубеже 19–20 вв. в связи с потребностями техники началось бурное развитие ФХА (А. Ле Шателье, Я. Вант Гофф, Ф. Осмонд, У. Робертс-Остен, Я. Ван Лаар и др.). основополагающие теоретические и экспериментальные работы в области ФХА принадлежат Н.С. Курнакову. Им было объединено в одно направление изучение сплавов и однородных растворов и предложен термин "*Физико-химический анализ*" (1913).

См. также *Бертоллиды, Дальтони́ды, Дальтони́дные и бертолли́дные фазы, Диаграмма состояния, Диаграмма фазовых превращений, Прави́ло фаз Гиббса, Прогнозирование, Расчёт фазовых диаграмм (CALPHAD), Топология химических диаграмм, Фазовая диаграмма, Физико-химическая диаграмма, Физико-химические принципы создания неорганических материалов.*

Физические свойства. Свойства материала, которые являются относительно не зависящими от структуры и могут измеряться без приложения внешних нагрузок; например, плотность, удельная электропроводимость, коэффициент теплового расширения, магнитная проницаемость и параметр решетки.

Флюс. (1) Материал, добавляемый к расплаву для устранения нежелательных примесей. Флюсование расплава облегчает агломерацию и разделение нежелательных составных частей расплава. Также применяется как защитное покрытие на поверхности некоторых расплавов. Известь или известняк обычно используются, чтобы устранить песок; песок, чтобы устранить оксиды железа при рафинировании. (2) В пайке твердым припоем, резке или сварке: материал, который предотвращает формирование или растворение, а также удаление оксида и других нежелательных примесей.

Х

Химический источник тока (ХИТ). Устройство, в котором химическая энергия активных веществ (окислителя и восстановителя) непосредственно превращается в электрическую энергию. Химический источник тока состоит из одной или нескольких ячеек – *гальванических элементов*. Основные составные части гальванического элемента – это два *электрода*, разделенных *электролитом*. Электроды изготовлены из проводников первого рода, т.е. проводников с электронной проводимостью. Электролитом служат проводники второго рода – жидкие (растворы, расплавы) или твердые вещества, обладающие ионной проводимостью. На границе между проводниками первого и второго рода появляется разность потенциалов и протекают электродные (*токообразующие*) реакции. Электродные реакции – это всегда процессы окисления или восстановления. Электрод, на котором происходит окисление восстановителей, называется *анодом*, электрод, на котором происходит восстановление окислителей, называется *катодом*. *Восстановители* – это вещества, отдающие электроны, а *окислители* – это вещества, принимающие электроны. Эти названия связаны только с направлением окислительно-восстановительного процесса, а не с зарядом электрода. Катод может иметь как положительный, так и отрицательный заряд.

На электродах ХИТ устанавливается *электродный потенциал* E , который характеризует окислительную или восстановительную способность. Чем более сильный восстановитель участвует в электродной реакции, тем отрицательнее потенциал этого электрода. Чем более сильный окислитель участвует в реакции на другом электроде, тем положительнее потенциал этого электрода. Разность потенциалов между положительным и отрицательным электродами ХИТ в отсутствие тока называют *напряжением разомкнутой цепи (НРЦ)*:

$$U_{\text{р.ц}} = E_{(+)\text{р.ц}} - E_{(-)\text{р.ц}}.$$

Типы ХИТ. Химические источники тока подразделяются на первичные, вторичные и топливные элементы.

Первичные ХИТ предназначены для одноразового использования. Такие ХИТ содержат определенное количество активных веществ, после их израсходования первичные ХИТ теряют работоспособность. Процесс генерации энергии в ХИТ называется *разрядом*. ХИТ работают в режиме непрерывного или прерывистого разряда. ХИТ, состоящий из одной ячейки, называют гальваническим элементом. Если ХИТ состоит из двух и более элементов, соединенных электрически последовательно или параллельно, то он называется *гальванической батареей*. Обычно свежеизготовленный или хранившийся на складе ХИТ сразу готов к работе. Однако существует определенная категория *резервных ХИТ*, которые хранятся в неактивированном состоянии. В таких ХИТ электролит либо хранится в жидком виде (в виде раствора) в отдельных емкостях (ампулах) и заливается в элементы непосредственно перед началом эксплуатации, либо является твердым и не проводит ток, а активация элемента состоит в его разогреве до температуры, превышающей температуру плавления электролита; после расплавления электролит приобретает высокую ионную проводимость и становится готовым к работе. Резервные ХИТ способны, следовательно, к длительному хранению.

Вторичные ХИТ, или *аккумуляторы*, предназначены для многократного использования. После разряда их можно зарядить, пропуская электрический ток в обратном направлении. При разряде аккумулятор

работает как первичный ХИТ, при этом происходит преобразование химической энергии исходных активных веществ в электрическую. При заряде аккумулятор работает как электролизер; при этом электрическая энергия превращается в химическую энергию, а продукты разряда соответственно превращаются в исходные активные вещества. Большинство аккумуляторов допускают многократный заряд, т.е. допускают множество (сотни и тысячи) циклов заряда-разряда.

Топливный элемент – источник тока, в котором нет активных веществ; активные вещества (топливо и окислитель) хранятся отдельно, вне топливного элемента, и подаются в него пропорционально току разряда. Установка, состоящая из батареи топливных элементов и обслуживающих систем (систем подачи топлива и окислителя, отвода продуктов реакции, поддержания температурного режима и т.п.), называется *электрохимическим генератором (ЭХГ)*. В свою очередь, электрохимический генератор может входить в состав *электрохимической энергоустановки (ЭЭУ)*, которая кроме ЭХГ содержит также системы хранения и подготовки топлива и окислителя, системы преобразования напряжения и тока, системы утилизации теплоты и т.п. Электрохимическая установка большой мощности представляет собой *электрохимическую электростанцию (ЭЭС)*.

Имеются также промежуточные группы ХИТ: комбинированные и возобновляемые. В *комбинированных* ХИТ один электрод – расходный, такой же, как в первичных элементах, а второй электрод – нерасходный, такой же, как в топливных элементах. Срок службы такого ХИТ определяется, естественно, работой первого электрода. В *возобновляемых* элементах после расхода одного или обоих реагентов их механически заменяют на новые.

Химический потенциал. Символ – μ , единица – Дж/моль. Химический потенциал компонента в данной фазе является парциальной молярной энергией Гиббса, определяемой уравнением:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} = \bar{\epsilon}_i,$$

где G – энергия Гиббса данной фазы, кДж; n_i – количество i -того компонента, моль; T – термодинамическая температура, К; p – давление, Па; n_j – количество всех остальных компонентов ($j \neq i$), моль.

Величина $(\partial G / \partial n_i)_{p,T,n_{j \neq i}}$, показывающая изменение свободной энергии Гиббса системы при увеличении количества данного компонента на 1 моль при постоянстве остальных параметров, называется химическим потенциалом μ_i .

Химический потенциал равен частным производным:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,p,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}},$$

где U – внутренняя энергия; H – энтальпия; A – энергия Гельмгольца; S – энтропия; V – объем.

Химическое взаимодействие в системах

Химическое взаимодействие в двухкомпонентных системах связано с реакциями присоединения (образования двойных соединений – интерметаллидов, силикатов, солей и т.д.).

Химическое взаимодействие в тройных системах обусловлено реакциями вытеснения при наличии как минимум двух двойных соединений на двух двойных сторонах треугольника составов.

Химическое взаимодействие для взаимных систем – это реакции вытеснения, например: металл + оксид другого металла, металл + соль другого металла. Такие реакции используются в металлотермии.

Наиболее распространены реакции обмена (соль-оксид, соль-соль) и этот тип реакций (качественное описание физико-химических систем) связан с элементами конверсии взаимных систем.

См. также *Элементы конверсии*.

Ч

Число переноса. Символ – t , безразмерная величина. Доля количества электричества, переносимого ионами данного вида. Значение определяют из отношения:

$$t = Q_i / Q$$

где Q – количество электричества, переносимого всеми ионами, Кл, а Q_i – количество электричества, переносимого i -ионами, Кл.

Числа переноса катионов и анионов обозначают соответственно:

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \text{ и } t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-},$$

где u_+ – подвижность катионов, u_- – подвижность анионов.

Чистота вещества. Химическое качество вещества, характеризующее его химической однородностью, определяемой примесным составом.

Компоненты системы «вещество – примесь» делят по значению массовой доли компонента X условно на три группы: основной компонент, примесь и микропримесь.

См. *Степень чистоты вещества*.

Э

Эбулиоскопический коэффициент. Символ – \mathcal{E}_T , единица – К, если концентрация вещества измеряется в молярных долях, или $\text{К} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$, если концентрация вещества измеряется в моль/кг. Это коэффициент пропорциональности в уравнениях:

$$\Delta T = \mathcal{E}_T c_m(X) \text{ и } \Delta T = \mathcal{E}_T x_X,$$

где ΔT – повышение температуры кипения раствора ($\Delta T = T_p - T_0$); T_0 – температура кипения чистого растворителя, К; T_p – температура кипения раствора, К.

Эвтектика. (1) Жидкий раствор или сплав, способный находиться при данном давлении в равновесии с двумя или более твердыми фазами, которые из него могут одновременно кристаллизоваться и число которых равно числу независимых компонентов. (2) Сплав, имеющий состав, соответствующий эвтектической точке на фазовой диаграмме.

Механическая смесь твердых фаз, образующаяся в результате кристаллизации эвтектики, также называется эвтектикой. При необ-

ходимости терминологического различия рекомендуется применять термины: «жидкая эвтектика» и «твердая эвтектика». В зависимости от числа независимых компонентов различают «двойную эвтектику», «тройную эвтектику» и т. д.

В зависимости от строения на плоскости металлографического шлифа различают несколько видов эвтектик: пластинчатую (рис. 93, а), зернистую (рис. 93, б), скелетную (рис. 93, в), игольчатую (рис. 93, г) и др.

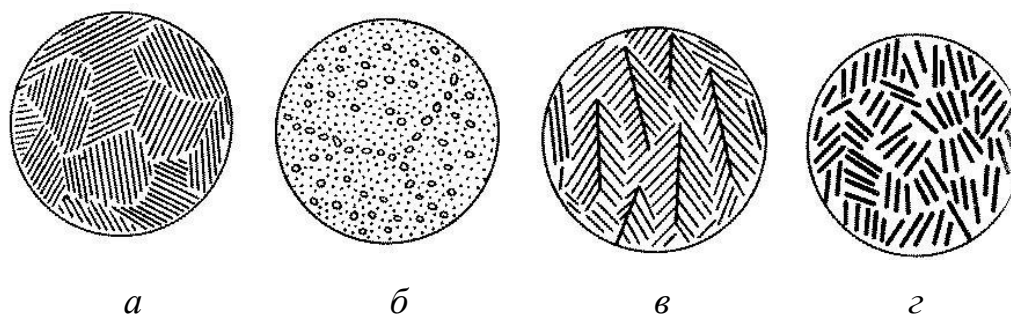


Рис. 93. Виды эвтектик:

а – пластинчатая, б – зернистая, в – скелетная, г – игольчатая

Эвтектическая колония. Взаимно проросшие, сильно разветвленные кристаллы разных фаз. Экспериментально показано, что каждая эвтектическая колония растет из одного центра. Зарождение колонии инициирует одна из фаз эвтектики, называемая базовой. Вторая фаза зарождается на базовой фазе как на подкладке. С этого момента и начинается кристаллизация эвтектики. Вторая фаза растет в виде плоского дендрита на базовом кристалле. Между ветвями этого дендрита прорастают ответвления базового кристалла. Рост эвтектической колонии, таким образом, представляет собой совместный (кооперативный) рост двух взаимопереплетенных кристаллов разных фаз. Базовая фаза является ведущей в этом росте: ее ответвления растут быстрее, а между ними формируются ответвления второй фазы. Весь облик эвтектической колонии определяется ведущей фазой.

Колониальное строение наиболее четко проявляется у пластинчатых (рис. 93, в) и скелетных (рис. 93, а) эвтектик. Соседние колонии этих эвтектик легко различимы по направлению пластин. Колониаль-

ное строение зернистой эвтектики (рис. 93, б) выявить труднее, но и оно заметно при соответствующем увеличении: зернышки в центральной части колонии обычно мельче, а на периферии – крупнее. Зернистое строение эвтектических колоний, выявляемое на плоскости металлографического шлифа, обычно характерно для эвтектик с волокнистой морфологией.

Эвтектика нормальная. Эвтектика, состоящая из хорошо различных под микроскопом эвтектических колоний; характеризуется регулярным расположением ответвлений второй фазы.

Эвтектика аномальная. Эвтектика, у которой колонии не выявляются и вторая фаза располагается нерегулярно, хаотично. Аномальные эвтектики состоят из бикристалльных колоний, но форма и геометрия ответвлений у кристаллов обеих фаз настолько сложны и нерегулярны, что на металлографическом шлифе такая эвтектика видна как беспорядочные "изолированные" включения одной фазы внутри другой, преобладающей по объему. К аномальным эвтектикам относятся эвтектики в самых распространенных промышленных литейных сплавах – чугунах (система Fe–C) и силуминах (система Al–Si).

Эвтектическое плавление. Плавление локальных микроскопических областей, состав которых соответствует эвтектике системы.

Эвтектическая прямая. Прямолинейный участок солидуса двойной системы, соответствующий температуре кристаллизации эвтектики.

Эвтектическая плоскость. Плоский участок солидуса тройной системы, соответствующий температуре кристаллизации эвтектики.

Эвтектическая точка. Точка диаграммы или фигуры, соответствующая значениям температуры и состава жидкой фазы, находящей-

ся в эвтектическом равновесии при данном давлении с двумя, тремя и более фазами.

Температура и состав, соответствующие эвтектическому равновесию, называются *эвтектической температурой* и *эвтектическим составом*.

Эвтектическое равновесие. Равновесие между жидким раствором и всеми способными из него одновременно кристаллизоваться твердыми фазами, число которых равно числу компонентов системы.

Экзотермический. Процесс, протекающий с выделением тепла.

Экзотермическая атмосфера. Газовая смесь, образовавшаяся в результате неполного сгорания газообразного углеводорода в воздухе в процессе экзотермической реакции. Также известна как экзогаз.

Экзотермическая реакция. Реакция, протекающая с выделением тепла.

Экстраполирование. От лат. extra – «сверх, вне» и polio – «делать гладким, шлифовать, тщательно обрабатывать». Продолжение зависимости, полученной на интервале от x_1 до x_n , за пределы этого интервала. Экстраполирование функций обычно производится с помощью формул, в которых использована информация о поведении функции в некотором конечном наборе точек (узлах интерполяции), принадлежащих её области определения. Понятие интерполирования функций употребляется в качестве противопоставления понятию экстраполирования функций (в узком понимании этого термина), когда восстанавливаются (вычисляются по интерполяционной формуле) значения функций в области определения, но вне узлов интерполяции.

Электродный потенциал (Электродное напряжение). Символ – φ , единица – В. Разность электростатических потенциалов (или на-

пряжений) между электродом и находящимся с ним в контакте электролитом. Появление электродного потенциала вызвано образованием у поверхности электрода двойного электрического слоя. Абсолютное значение электродного потенциала определить экспериментально невозможно, поэтому измеряют всегда напряжение гальванического элемента, составленного из исследуемого и стандартного электродов, причем потенциал последнего считают равным нулю.

Электрическая подвижность. Символ – u , единица – $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ или $\text{м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Это скорость носителей тока (ионов и электронов), деленная на напряженность электрического поля:

$$u = v / E.$$

Подстрочным индексом принято указывать вид частицы, к которой относится электрическая подвижность: u_+ , u_- , u_e . Рядом с символом подвижности указывают также концентрацию частиц, растворитель и температуру.

Электроотрицательность. Символы – χ или x , безразмерная величина. Способность элементов в ковалентной молекуле смещать к себе электроны химических связей, увеличивать около себя электронную плотность. Электроотрицательность характеризует стремление данного атома к присоединению электронов при образовании ими химической связи.

Рекомендуют применять шкалу электроотрицательностей Полинга, в которой за наиболее электроотрицательный элемент принят фтор, $\chi_{\text{F}} = 4,0$.

Электрохимический элемент. Электрохимическая система, состоящая из анода и катода, находящихся в металлическом контакте и погруженных в электролит. Анод и катод могут быть различными металлами или разными участками одной металлической поверхности.

Электрохимический эквивалент. Масса элемента или группы элементов, окисленных или восстановленных со 100 % эффективностью прохождением единицы количества электричества. Обычно выражается как грамм на кулон.

Электрохимическая реакция. Реакция, вызванная прохождением электрического тока через среду, которая содержит подвижные ионы (как при электролизе), или спонтанная реакция, вызвавшая электрический ток через внешний проводник в этой среде (как в гальваническом элементе). В любом случае электрическое соединение проведено к внешнему блоку цепи через пару электродов.

Электрод (электрохимический). Один из пары проводников, представленных в электрохимическом элементе, между которыми ионы в электролите двигаются в противоположные стороны и на поверхности которого происходит реакция (когда действует соответствующая внешняя схема). При постоянном токе один электрод или «полюс» заряжен положительно, другой – отрицательно.

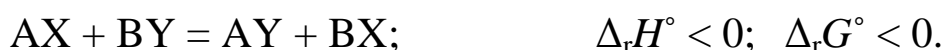
Электродная поляризация. Изменение электродного потенциала относительно существующего значения. Изменение может быть вызвано, например, приложением внешнего электрического тока или добавлением окислителя или восстановителя.

Электродный потенциал. Потенциал электрода в электролизе, измеренный относительно электрода сравнения. В электродный потенциал не входят потери от противодействия потенциалу как в растворе, так и во внешней цепи. Он представляет обратимую работу для перемещения единицы заряда от электродной поверхности до раствора электрода сравнения.

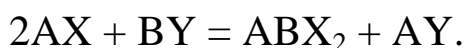
Электролиз. Химические окислительно-восстановительные реакции, протекающие на электродах в результате прохождения электрического тока через электролит.

Элементы конверсии. Для описания химического взаимодействия во взаимных системах В.П. Радищевым впервые введено понятие элементов конверсии. Он указал на наличие в сложных взаимных системах различных фигур конверсии, представляющих собой геометрическое место точек пересечения стабильного и нестабильного комплексов и являющихся особой сложной реакцией обмена между солями, расположенными в вершинах обеих фигур – стабильной и нестабильной. Таким образом, все реакции обмена, протекающие в системе, геометрически отражены *фигурой конверсии*.

Фигура конверсии тройной взаимной системы представляет собой точку пересечения стабильной и нестабильной диагоналей (рис. 94), которой отвечает реакция эквивалентных количеств АХ и ВУ:



Однако в случае образования двойного соединения ABX_2 на двойной стороне АХ–ВХ, кроме реакции обмена в точке полной конверсии K_1 , протекает реакция в точке K_2 с образованием соединения:



Фигуры конверсии четырехкомпонентных систем представляют собой две линии (рис. 94, в), а пятикомпонентных систем – плоскости (рис. 94, г).

Энергия. Символ – E , единица – Дж или кДж. Скалярная физическая величина, являющаяся единой мерой различных форм движения материи и мерой перехода движения материи из одних форм в другие. При отнесении значения энергии к количеству вещества единицей будет джоуль на моль (Дж/моль) или килоджоуль на моль (кДж/моль).

Энергия ионизации. Символ – E_i (E_n), единица – Дж/моль, кДж/моль. Энергия, необходимая для полного удаления электрона из атома, иона, радикала или молекулы в газовой фазе при $T = 0$ К без передачи освобожденному электрону кинетической энергии.

Для этого вида энергии допускается применение внесистемной единицы – электрон-вольта (эВ). Соотношение $1 \text{ эВ/моль} = 96,495 \text{ кДж/моль}$. Энергию ионизации обозначают символами: E_{i1} , если удален первый электрон; E_{i2} , если удален за первым второй электрон; E_{i3} и т.д.

Энергия ионизации частиц – всегда величина положительная, она наименьшая у атомов щелочных металлов (от 520,11 у Li до 384,05 кДж/моль у Fr) и наибольшая у атомов благородных газов (от 2371,94 у He до 1036,93 кДж/моль у Rn).

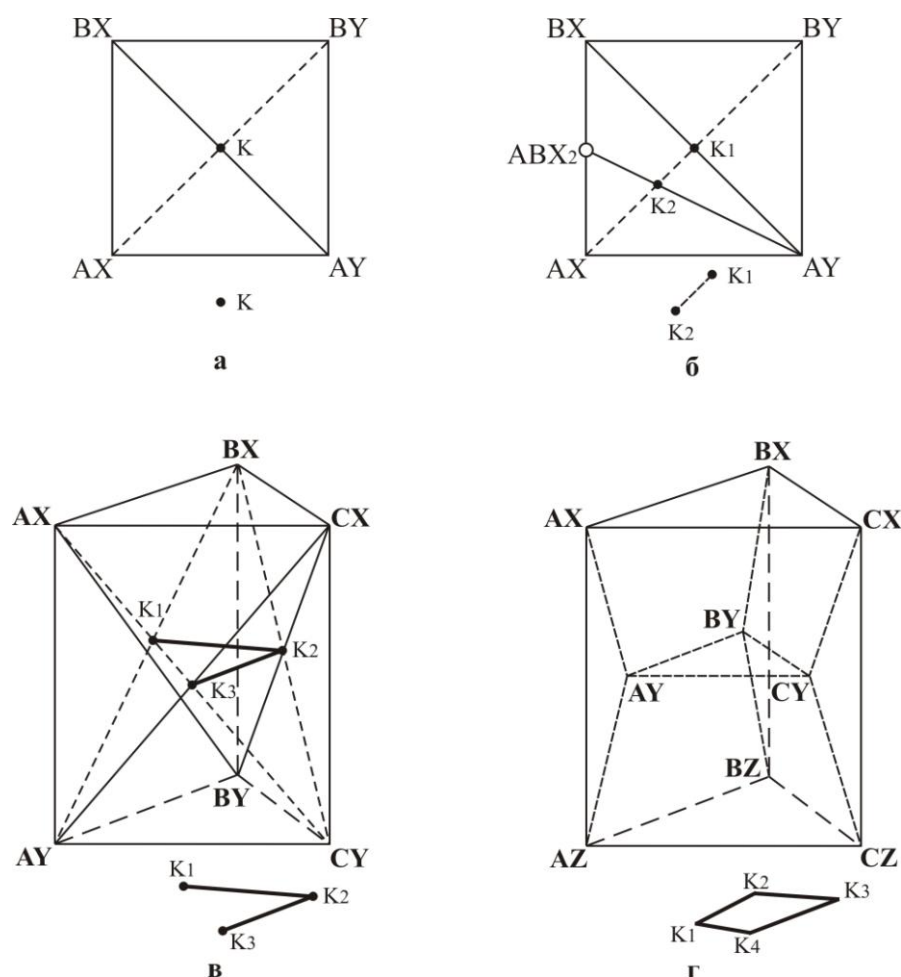
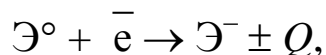


Рис. 94. Элементы конверсии в трех- (а, б), четырех- (в) и пятикомпонентной (г) взаимных системах

Энергия активации. Символ – E_a (E_a), единица – Дж/моль, кДж/моль. Средняя избыточная энергия (по сравнению со средней энергией движения), которой должны обладать реагирующие частицы, чтобы преодолеть потенциальный барьер, разделяющий исходное и конечное состояния системы.

Энергия сродства к электрону. Символ – E_{ea} (E_e), единица – Дж/моль, кДж/моль. Энергия, поглощаемая или выделяющаяся при присоединении электрона к частице в газовой фазе при $T = 0$ К без передачи частице кинетической энергии:

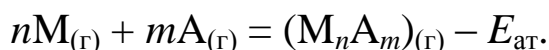


где Q – выделяемое или поглощаемое тепло при присоединении электрона.

Максимальным сродством к электрону обладают атомы галогенов, особенно фтор ($E_e = -328,01$ кДж/моль).

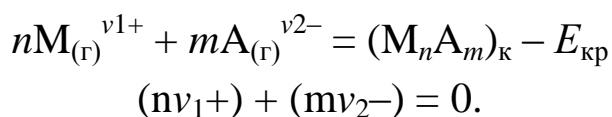
Энергия атомизации. Символ – E_{at} , единица – Дж/моль, кДж/моль. Это та энергия, которая выделяется при образовании кристалла из бесконечно разреженного газа индивидуальных атомов.

Энергии атомизации отвечает химический процесс:



Энергия ионной кристаллической решетки. Символ – $E_{кр}$, единица – Дж/моль, кДж/моль. Это энергия, которая выделяется при образовании кристалла из газа отдельных противоионов, находящихся на бесконечно большом расстоянии друг от друга, т.е. не взаимодействующих друг с другом.

Энергия кристаллической решетки отвечает химическому процессу:



Энергия межмолекулярного взаимодействия. Символ – $E_{мв}$, единица – Дж/моль, кДж/моль. Энергия межмолекулярного взаимодействия может быть представлена в виде суммы четырех ее составляющих:

$$E_{мв} = E_{ор} + E_{инд} + E_{дсп} + E_{от},$$

где $E_{ор}$ – энергия ориентационного взаимодействия, $E_{инд}$ – энергия индукционного взаимодействия, $E_{дсп}$ – энергия дисперсионного взаимодействия, $E_{от}$ – энергия отталкивания ядер атомов.

Энергия Гиббса. Символ – G , единица – Дж, кДж. Термодинамическая функция состояния системы, определяемая равенством:

$$G = H - TS = U + pV - TS,$$

где H – энтальпия; T – термодинамическая температура; S – энтропия; U – внутренняя энергия; p – давление; V – объем. Изменение энергии Гиббса при $p, T = \text{const}$ равно:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Изменение энергии Гиббса в закрытой системе для необратимых, самопроизвольно протекающих процессов меньше нуля ($\Delta G < 0$), а для обратимых, находящихся в состоянии термодинамического равновесия равно нулю ($\Delta G = 0$).

Изменение энергии Гиббса, когда система находится в стандартном состоянии, обозначается $\Delta_i G^\circ(T)$ или $\Delta_i G^\circ(298 \text{ K})$, где подстрочным индексом i отмечается вид процесса ($i = f, r, m, s, v$) [f – formation (образования), r – reaction (реакции); m – melting (плавления); s – sublimation (сублимации), v – vaporization (парообразования)].

Парциальная молярная энергия Гиббса, парциальная молярная энергия Гиббса процесса смешения, избыточная парциальная молярная энергия Гиббса i -того компонента системы обозначаются соответственно:

$$\bar{G} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j}, \quad \bar{G}_i^M, \quad \bar{G}_i^E.$$

Энергия Гельмгольца (Свободная энергия). Символы – A или F , единица – Дж, кДж. Термодинамическая функция состояния системы, определяемая равенством:

$$A = U - TS.$$

Изменение энергии Гельмгольца при $V, T = \text{const}$:

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S.$$

Символом ΔA для систем, находящихся в стандартном состоянии, обозначают: $\Delta_i A^\circ(T)$, или $\Delta_i A^\circ(298 \text{ K})$, где подстрочный индекс i отмечает вид процесса ($i = f, r, m, s$ или v).

Парциальная молярная энергия Гельмгольца, парциальная молярная энергия Гельмгольца процесса смешения, избыточная парциальная молярная энергия Гельмгольца i -того компонента системы обозначаются соответственно:

$$\bar{A} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j}, \bar{A}_i^M, \bar{A}_i^E.$$

Энтальпия. Символ – H , единица – Дж или кДж, кДж/моль. Термодинамическая функция, определяемая равенством:

$$H = U + pV.$$

При $p = \text{const}$ $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$. Символ Δ во всех случаях изменения термодинамических функций означает разность последних между конечным 2 и исходным 1 состояниями системы, в частности $\Delta H = H_2 - H_1$.

Изменение энтальпии при образовании вещества в химической реакции, при плавлении, сублимации и испарении обозначается подстрочными индексами между символами Δ и H соответственно: $\Delta_f H$, $\Delta_r H$, $\Delta_m H$, $\Delta_s H$, $\Delta_v H$ [f – formation (образования), r – reaction (реакции); m – melting (плавления); s – sublimate (сублимации), v – vaporization (парообразования)].

Парциальные значения изменения энтальпии обозначают чертой над символом H , например $\bar{H}^\circ(T)$:

$$\bar{H} = \left[\frac{\partial H}{\partial n_i} \right]_{p, T, n_j}.$$

Для обозначения парциальной энтальпии смешения i -того компонента системы применяют надстрочный индекс M (от англ. mixture – смесь):

$$\Delta \bar{H}_i^M(T).$$

Избыточное парциальное изменение энтальпии i -того компонента системы обозначают надстрочным индексом E (от англ. excess – избыток):

$$\Delta \bar{H}_i^E(T).$$

Энтальпия плавления (Удельная теплота плавления). Символ – $\Delta_m H$ (m – melting, плавление), единица – кДж/моль, кДж/кг.

Также существует равнозначное понятие *удельная теплота кристаллизации*. Количество теплоты, которое необходимо сообщить одной единице массы кристаллического вещества в равновесном изобарно-изотермическом процессе, чтобы перевести его из твёрдого (кристаллического) состояния в жидкое (то же количество теплоты выделяется при кристаллизации вещества).

Теплота плавления – частный случай теплоты фазового перехода I рода. Различают удельную теплоту плавления (кДж/кг) и молярную (кДж/моль).

Энтальпия образования (Теплота образования). Символ – $\Delta_f H$ (f – formation, образование), единица – кДж/г, кДж/моль. Это энтальпия реакции образования данного вещества (или раствора) из заданных исходных веществ. *Энтальпией образования* химического соединения называют энтальпию реакции образования данного соединения из простых веществ.

В качестве простых веществ выбирают химические элементы в их естественном фазовом и химическом состоянии при данной температуре. Так, при 298 К для хлора простым веществом служит газообразный хлор, состоящий из молекул Cl_2 , а для калия – металлический К. Энтальпия образования твердого KCl при 298 К – это энтальпия реакции: $\text{K(тв)} + \frac{1}{2}\text{Cl}_2 = \text{KCl(тв)}$.

Энтальпия образования KCl(тв.) при 500 К соответствует реакции: $\text{K(ж)} + \frac{1}{2}\text{Cl}_2 = \text{KCl(тв)}$, т. к. естественным фазовым состоянием (простым веществом) для калия становится уже не кристалл, а жидкость (температура плавления 336,66 К). Энтальпия образования может быть определена при любой температуре. Стандартные энтальпии образования соответствуют реакциям образования, при которых и простые вещества, и получающиеся соединения находятся при давлении 1 атм ($1,01 \cdot 10^5$ Па). По определению, для всех простых веществ при любой температуре $\Delta_f H = 0$. Для большинства химических соединений энтальпия образования – отрицательная величина.

В термодинамике растворов (расплавов) под энтальпией образования понимают изменение энтальпии при изотермо-изобарном образовании 1 моля (1 г) раствора (расплава) данного состава из чистых компонентов. Так, в двухкомпонентной системе KF–AlF₃ энтальпия образования расплава 50 %-ного молярного состава соответствует процессу: $\frac{1}{2}\text{KF(ж)} + \frac{1}{2}\text{AlF}_3\text{(ж)} = \text{KF–AlF}_3\text{ (расплав, 50 мол. \%)}.$

Определение стандартных энтальпий образования смесей возможно при любой температуре, как и энтальпий образования химических соединений. Энтальпию образования смеси данного состава называют часто энтальпией смешения. Неидеальные растворы характеризуются избыточной энтальпией образования, которая представляет собой разницу между реальной энтальпией образования фазы данного состава и энтальпией образования гипотетического идеального раствора того же состава. Энтальпию образования определяют экспериментально калориметрическими измерениями. Второе и третье начала термодинамики позволяют получать энтальпию образования из экспериментальных данных. Возможны эмпирические оценки, например, из энтальпий образования родственных соединений. Энтальпии образования химических соединений табулированы в термодинамических справочниках и банках информации.

Энтропия. Символ – S , единица – Дж·моль^{–1}·К^{–1}. Термодинамическая функция состояния системы, дифференциал которой в элементарном обратимом процессе равен отношению бесконечно малого количества теплоты (δQ), которым система обменивается с окружающей средой, к термодинамической температуре источника теплоты:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}.$$

В статистической термодинамике: $S = k \ln W$, где k – постоянная Больцмана ($k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К); W – вероятность данного состояния системы.

В изолированных системах при любых обратимых процессах энтропия не изменяется ($dS = 0$), а в необратимых – возрастает ($dS > 0$).

Энтропия всех индивидуальных идеально кристаллических веществ в состоянии равновесия при 0 К равна нулю ($\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$), поэтому энтропия любого вещества, простого или сложного, называется абсолютной и всегда имеет положительное значение.

Для стандартного состояния вещества энтропию обозначают символом $S^\circ(T)$ или $S^\circ(298 \text{ К})$. Изменение энтропии в реакциях и фазовых превращениях вещества, находящегося в стандартном состоянии, обозначают символами $\Delta_i S^\circ(T)$ или $\Delta_i S(298 \text{ К})$, где i – подстрочный индекс, указывающий характер реакции или фазового превращения ($i = f, r, m, s, v$).

Парциальная молярная энтропия, парциальная молярная энтропия смешения, избыточная парциальная молярная энтропия обозначаются соответственно:

$$\bar{S}_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{p, T, n}, \quad \bar{S}_i^M, \quad \bar{S}_i^E.$$

Эталон. Образец, мерило, идеальный или установленный тип чего-либо; точно рассчитанная мера чего-либо, принятая в качестве образца.

В термическом анализе – это вещество, неактивное в представляющем интерес интервале температур. В табл. 12 приведены эталонные материалы, используемые для калибровки в дифференциальном термическом анализе (ДТА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Таблица 12

**Свойства некоторых эталонных материалов, используемых
для калибровки в ДТА и ДСК**

Температура, °С	Вещество	$\Delta_m H$		ΔH_t	
		кал/г	кДж/кг	кал/г	кДж/кг
1	2	3	4	5	6
34,6	Азоксибензол	21,6	90,4		
44,9	C_2H_6			2,59	10,84
47	CBr_4			4,81	20,14
48,2	Бензофенон	23,5	98,4		
62,5	Пальмитиновая кислота	51,2	214,4		
69	Стеариновая кислота	47,5	198,9		
69,8	Дифенил	28,7	120,2		

Температура, °C	Вещество	$\Delta_m H$		ΔH_t	
		кал/г	кДж/кг	кал/г	кДж/кг
1	2	3	4	5	6
99,3	Фенантрен	25,0	104,7		
114	<i>орто</i> -Динитробензол	32,3	135,2		
121,8	Бензойная кислота	33,9	141,9		
125	NH ₄ NO ₃			12,6	52,8
128	KNO ₃			12,86	53,85
130	BaCl ₂ ·2H ₂ O	116,6 (–2H ₂ O)	488,2 (–2H ₂ O)		
137,2	NH ₄ Br			882 кал/моль	3,693 кДж/моль
150	CuSO ₄ ·5H ₂ O	228,5 (–4H ₂ O)	956,7 (–4H ₂ O)		
156,4	In	6,79	28,43		
177,0	KCNS	25,72	107,69		
179	Ag ₂ S			4,08	17,08
180	CaSO ₄ ·2H ₂ O	157,2 (– 2H ₂ O)	658,6 (–2H ₂ O)		
183,1	NH ₄ Cl			1873 кал/моль	7,842 кДж/моль
187,8	Пентаэритрит	77,1	322,8		
212	AgNO ₃	17,7	74,1		
231,9	Sn	14,4	60,3		
252	LiNO ₃	88,5	307,0		
299,8	KClO ₄			23,7	99,2
306,2	NaNO ₃	44,2	185,1		
327,4	Pb	5,50	23,03		
337	KNO ₃	28,1	117,6		
350	CdCO ₃	134,5 (–CO ₂)	563,1 (–CO ₂)		
398	K ₂ Cr ₂ O ₇			28,9	121,0
419,5	Zn	24,4	102,2		
498	PbCl ₂	20,9	87,5		
553	LiBr	36	151		
575	Li ₂ SO ₄	62	260		
588,8	Na ₂ WO ₄			28,57	119,6
850	CaCO ₃	427,1 (–CO ₂)	1788,3 (–CO ₂)		

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Аддитивность
Аккумуляция тепла
Активность вещества X
Аккумулятор
Аллотропический кристалл (Кристаллит)
Аллотропия
Аморфное состояние
Аморфный
Аморфный твердый
Анизотропия

Б

Бертоллиды
Бивариантное равновесие (Ди- или двухвариантное равновесие)
Бинарная система (Двухкомпонентная система)
Бинарный сплав

В

Визуально-политермический анализ (ВПА)
Внутренняя энергия
Время
Вторичные химические источники тока (ХИТ) (Аккумулятор)
Второе начало термодинамики
Вязкость

Г

Гальванический ряд
Генезис фазовых диаграмм бинарных систем
Геометрический комплекс
Гетерогенная система (Гетерофазная система)

Гетерогенное равновесие (Междуфазное равновесие, Гетерофазное равновесие)

Гомогенная система (Гомофазная система)

Гомогенное равновесие (Внутрифазное равновесие, Гомофазное равновесие)

Граничные твердые растворы

Граф

Д

Давление

Дальтонида

Дальтонидные и бертоллидные фазы

Двойные промежуточные фазы

Диаграмма превращений при охлаждении

Диаграмма состава системы

Диаграмма состава двухкомпонентной системы (Прямая состава)

Диаграмма состава трехкомпонентной системы (Треугольник состава)

Диаграмма состава четырехкомпонентной системы (Тетраэдр)

Диаграмма состава четырехкомпонентной взаимной системы (Призма составов)

Диаграмма состава пятикомпонентной системы (Полиэдр)

Диаграмма состава пятикомпонентной взаимной системы

Диаграмма состояния

Диаграмма состояния однокомпонентной системы

Диаграммы состояния двухкомпонентных систем	Изотермический процесс (Изотермный процесс)
Диаграммы состояния трехкомпонентных систем	Изотропия
Диаграммы состояния трехкомпонентных взаимных систем	Изохорический процесс (Изохорный процесс)
Диаграмма фазовых превращений (Фазовая диаграмма)	Инконгруэнтная фаза
Дисперсионная среда	Инконгруэнтный комплекс фаз
Дисперсная фаза	Инконгруэнтно-плавящаяся фаза
Дисперсность	Инконгруэнтно-растворяющаяся фаза
Дисперсные системы	Инконгруэнтный процесс
Дистектическая точка	Инконгруэнтное плавление
Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)	Инконгруэнтное равновесие
Дифференциальный термический анализ (ДТА)	Инконгруэнтное растворение
Дифференциальный термический анализ по производной	Изобарная диаграмма
Диффузия	Изотермная диаграмма (Изотермическая диаграмма)
Длина, диаметр и радиус	Изоконцентрационная диаграмма
Древо фаз	Интерполяция (Интерполирование)
<u>Ж</u>	Ион
Жидкость	Ионный обмен
<u>З</u>	<u>К</u>
Закалка	Квазиконгруэнтный процесс
Закалка в растворах солей	Кинематическая вязкость
Заряд иона формальный	Кипение
Заряд ядра эффективный	Классификация диаграмм состояния двойных систем
Заряд атома эффективный	Классификация систем
<u>И</u>	Количество вещества
Изобарический процесс (Изобарный процесс)	Количество вещества эквивалентов
Изоконцентра	Количество теплоты
Изоморфный	Комбинированные (или сложные) диаграммы состояния
Изотерма растворимости	Компонент системы
Изотерма свойства	Компоненты
	Комплекс
	Конверсионный метод (КМ)
	Конгруэнтный процесс

Конгруэнтно-плавящаяся фаза
Конгруэнтно-растворяющаяся фаза
Конденсация
Конденсированная система
Конода
Контактное плавление
Концентрация
Коэффициенты активности
Коэффициент поверхностного
натяжения
Коэффициент теплопроводности
Коэффициент объемного расширения
вещества X или системы (Термиче-
ский коэффициент объемного расши-
рения)
Коэффициент изотермической сжи-
маемости вещества X или системы
Кривая растворимости
Кривая нагревания
Кривая скорости нагревания
Кривая охлаждения
Кривая свойства
Криогидратная точка
Криоскопический коэффициент
Кристалл
Кристаллизация
Кристаллохимия
Кристалличность
Кристаллическая решетка
Кристаллическая система
Критическая температура
Критическая точка
Курнаков Николай Семенович – осно-
ватель физико-химического анализа

Л

Ликвация
Ликвидус

М

Макроструктура
Масса
Массовая концентрация вещества X
Массовая доля растворенного
вещества X
Масса атома
Матрица
Международная система единиц СИ
Метастабильный
Метатектическое равновесие
Микропримесь
Микроструктурный анализ
Многовариантное равновесие
Модуль упругости (модуль Юнга)
Моль
Молярная масса вещества
Молярная масса эквивалентов вещества
Молярная концентрация вещества
(Концентрация количества вещества)
Молярная концентрация эквивалентов
вещества
Моляльность вещества в растворе
Молярная доля растворенного
вещества X
Моновариантное равновесие
Моновариантный разрез
Монокристалл
Монотектическое равновесие
Монотропизм (Монотропия)
Монотропный переход
Морфология

Н

Нонвариантное равновесие (Безвариантное равновесие)

Нонвариантный разрез

Нормальные условия

О

Образец

Объем

Объем эквивалентов газообразного вещества X

Объемная доля растворенного вещества X

Один моль

Основной компонент

Относительная атомная масса элемента

Относительная молекулярная масса

Относительная вязкость

Относительное удлинение кристаллического вещества X

П

Параметры состояния (Термодинамические параметры, Термодинамические переменные)

Парахор

Первичные химические источники тока (ХИТ)

Первое начало термодинамики

Переохлаждение

Перитектика

Перитектическая точка

Перитектическая прямая

Перитектическая плоскость

Перитектическое равновесие

Печь

Плавление

Плотность электрического заряда поверхностная

Плотность электрического заряда пространственная (объемная)

Поверхностная энергия

Погрешность измерения

Постоянная Фарадея

Показатель преломления

Поликристаллический

Полиморфизм

Полибарная диаграмма

Политермная диаграмма

Поликонцентрационная диаграмма

Полиэдр (Многогранник)

Полюс кристаллизации

Потенциальная энергия

Правило фаз (Правило фаз Гиббса)

Принцип непрерывности

Принцип соответствия

Прогнозирование

Прогнозирование фазовых диаграмм на основе анализа закономерностей строения известных диаграмм состояния и закономерностей взаимодействия компонентов

Проектирование n-мерных фигур (Метод оптимальных проекций)

Проекционно-термографический метод исследования фазовых равновесий в гетерогенных системах (ПТГМ)

Путь кристаллизации

Путь испарения

<u>Р</u>	Сопряженные фазы
Равновесие термодинамическое	Составляющая
Равновесие фаз	Сплав
Радиусы атомов и ионов	Среднее квадратичное отклонение
Разбиение многокомпонентных систем (МКС) на симплексы	(Стандартное отклонение)
Разбиение многокомпонентных систем на симплексы на основе теории графов	Степени свободы (Термодинамические степени свободы)
Разбиение многокомпонентных систем на симплексы – геометрический метод	Структура
Разбиение многокомпонентных систем на симплексы – термодинамический метод	Степень чистоты вещества
Растворение	Стандартное состояние
Растворы	Стандартные условия
Расчёт фазовых диаграмм (CALPHAD)	Стандартный электродный потенциал (напряжение)
Рекристаллизация	Степень диссоциации
Рентгеновские лучи	Ступенчатая константа образования комплекса
Рентгеноструктурный анализ (Рентгенодифракционный анализ)	<u>Т</u>
Рентгенофазовый анализ (РФА)	Твердое тело
Репер	Твердость
Рефракция света	Твердые растворы
<u>С</u>	Твердый раствор внедрения
Седловидная точка ван Рейна (Перевальная точка, Точка ван Рейна)	Твердый раствор замещения
Симплекс	Твердый раствор вычитания
Сингулярная точка	Температура
Система	Температура тройной точки
Системы взаимные	Температура Кюри
Системы невзаимные (Простые системы)	Температура перехода вещества в сверхпроводящее состояние
Скорость нагревания	Температуропроводность
Скорость охлаждения	Теория графов
Солидус	Теплоемкость вещества
	Теплота
	Теплота фазового перехода
	Текучесть
	Термический анализ

Термогравиметрия (Термогравиметрический анализ)	Фазовая диаграмма
Термогравиметрия по производной	Фазовое соотношение
Термодинамика	Фазы соравновесные (Сосуществующие фазы)
Термодинамика неравновесная	Фазы сопряженные
Термодинамика растворов	Фигуративная точка
Термодинамика химическая	Физико-химическая диаграмма (Диаграмма)
Термодинамические функции	Физико-химическая диаграмма состав—состояние—свойство
Термопара	Физико-химическая диаграмма состав—свойство (Диаграмма состав—свойство)
Тетраэдр (Правильный тетраэдр, правильная пирамида)	Физико-химическая диаграмма состояние—свойство (Диаграмма состояние—свойство)
Тигель	Физико-химическая диаграмма свойство—свойство (Диаграмма свойство—свойство)
Титр раствора вещества	Физико-химические принципы создания неорганических материалов
Ток	Физико-химический анализ
Топливный элемент	Физические свойства
Топология	Флюс
Топология химических диаграмм	<u>Х</u>
Точка изобразительная	Химический источник тока (ХИТ)
Точка плавления	Химический потенциал
Точки сопряженные	Химическое взаимодействие в системах
Точка фазового перехода	<u>Ч</u>
Третье начало термодинамики	Число переноса
Тройной сплав	Чистота вещества
Тройная система	<u>Э</u>
<u>У</u>	Эбулиоскопический коэффициент
Удельная теплоемкость	Эвтектика
Удельное количество теплоты	Эвтектическая колония
Удельный вес	Эвтектика нормальная
Условная вариантность	
<u>Ф</u>	
Фаза системы	
Фаза	
Фаза переменного состава	
Фаза постоянного состава	
Фаза конденсированная	
Фазовый переход (Фазовое превращение)	

Эвтектика аномальная	Энтальпия образования (Теплота
Эвтектическое плавление	образования)
Эвтектическая прямая	Энтропия
Эвтектическая плоскость	Эталон
Эвтектическая точка	
Эвтектическое равновесие	
Экзотермический	
Экзотермическая атмосфера	
Экзотермическая реакция	
Экстраполирование	
Электродный потенциал (Электродное	
напряжение)	
Электрическая подвижность	
Электроотрицательность	
Электрохимический элемент	
Электрохимический эквивалент	
Электрохимическая реакция	
Электрод (электрохимический)	
Электродная поляризация	
Электродный потенциал	
Электролиз	
Элементы конверсии	
Энергия	
Энергия ионизации	
Энергия активации	
Энергия сродства к электрону	
Энергия атомизации	
Энергия ионной кристаллической ре-	
шетки	
Энергия межмолекулярного взаимо-	
действия	
Энергия Гиббса	
Энергия Гельмгольца (Свободная	
энергия)	
Энтальпия	
Энтальпия плавления (Удельная теп-	
лота плавления)	

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry, IUPAC Green Book. 3rd Edition, 2nd Printing. E.R. Cohen, T. Cvitas, J.G. Frey, B. Holmström, K. Kuchitsu, R. Marquardt, I. Mills, F. Pavese, M. Quack, J. Stohner, H.L. Strauss, M. Takami, and A.J. Thor. IUPAC & RSC Publishing, Cambridge, 2008. 248 p. ISBN 0 85404 433 7; ISBN-13 978 0 85404 433 7.
2. Compendium of Chemical Terminology. The Gold Book, 2nd Edition. A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Science, 1997. 464 p. ISBN 0865426848.
3. Nomenclature of Inorganic Chemistry – IUPAC Recommendations 2005. Connelly, N.G. Damhus, T., Hartshorn, R.M., and Hutton, A.T. The Royal Society of Chemistry, 2005. 336 p. ISBN 0-85404-438-8.
4. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 504 с.
5. Аносов В.Я., Ключко М.А. Введение в физико-химический анализ. Изд. 4-ое, доп. М.–Л.: АН СССР, 1940. 563 с.
6. Ардашникова Е.И. Физико-химический анализ – основа направленного неорганического синтеза // Соросовский образовательный журнал. 2004. Т. 8, № 2. С. 30.
7. Афиногенов Ю.П., Гончаров Е.Г., Семенова Г.В., Зломанов В.П. Физико-химический анализ многокомпонентных систем: учеб. пособ. 2-е изд., перераб. и доп. М.: МФТИ, 2006. 332 с.
8. Базаров И.П. Термодинамика. М.: Высш. шк., 1983. 344 с.
9. Беляев А.И., Жемчужина Е.А., Фирсанова Л.А. Физическая химия расплавленных солей. М.: Metallurgizdat, 1957. 360 с.
10. Берг Л.Г. Введение в термографию. М.: Наука, 1969. 395 с.
11. Бергман А.Г., Бухалова Г.А. Термодинамические взаимоотношения в тройных взаимных системах с комплексобразованием // Изв. сектора физ.-хим. анализа. 1952. Т. 21. С. 228-249.
12. Боева М.К. Фазовые равновесия в процессах синтеза неорганических материалов: монография. // М.К. Боева, И.К. Гаркушин, Н.А. Аминева. Самара: СамГТУ, 2007. 306 с.
13. Браут Р. Фазовые переходы / Под ред. М.Я. Азбеля. Пер. с англ. М.: Мир, 1967. 288 с.
14. Бурмистрова Н.П., Прибылов К.П., Савельев В.П. Комплексный термический анализ. Казань: КГУ, 1981. 110 с.

15. Васина Н.А., Грызлова Е.С., Шапошникова С.Г. Теплофизические свойства многокомпонентных солевых систем. М.: Химия, 1984. 112 с.
16. Васина Н.А., Посыпайко В.И., Грызлова Е.С. Практическое применение матриц взаимных пар солей при изучении реакции обмена в четверных взаимных системах // Журн. неорган. химии. 1975. Т. 20. Вып. 9. С. 2437–2441.
17. Воздвиженский В.М. Прогноз двойных диаграмм состояния. М.: Металлургия, 1975. 224 с.
18. Воздвиженский В.М. Общие закономерности в строении диаграмм состояния металлических систем. М.: Наука, 1973. С. 103–109.
19. Гаркушин И.К., Трунин А.С., Колосов И.Е., Тюмиков Д.К., Сечной А.И. Оптимизация поиска низкоплавких составов в многокомпонентных системах. Куйбышев. Деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы 20.06.88, № 1172-ХП88. 1988. 18 с.
20. Громаков С.Д. О некоторых закономерностях в образовании типа диаграмм состояния бинарных систем // Журн. физич. химии. 1981. Вып. 6. Т. 24. С. 641–650.
21. Дворянова Е.М. Физико-химическое взаимодействие в системах с участием фторидов и иодидов щелочных металлов: дис. ... канд. хим. наук. Самара, 2008. 164 с.
22. Делимарский Ю.К., Барчук Л.П. Прикладная химия ионных расплавов. Киев: Наукова думка, 1988. 192 с.
23. Диаграммы плавкости солевых систем: справочник. Ч. 3. Двойные системы с общим катионом / Под ред. В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеевой, Н.А. Васиной. М.: Металлургия, 1979. 204 с.
24. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные взаимные системы / Под ред. В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеевой. М.: Химия, 1997. 392 с.
25. Диогенов Г.Г. О сдвиге равновесия в тройных взаимных системах // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. Вып. 7. С. 1778–1782.
26. Диогенов Г.Г. О характере взаимодействия солей в тройных взаимных системах // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39. Вып. 6. С. 1023–1031.
27. Егоров-Тисменко Ю.К. Кристаллография и кристаллохимия: учебник / Под ред. академика В.С. Урусова. М.: КДУ, 2005. 592 с.
28. Егорцев Г.Е., Гаркушин И.К., Истомова М.А. Фазовые равновесия и химическое взаимодействие в системах с участием фторидов и бромидов щелочных металлов. Екатеринбург: УрО РАН, 2008. 132 с. ISBN 5-7691-2020-7.
29. Егунов В.П. Введение в термический анализ. Самара: СамВен, 1996. 270 с.

30. Залкин В.М. Природа эвтектических сплавов и эффект контактного плавления. М.: Металлургия, 1987. 152 с.
31. Захаров А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем: учеб. пособ. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия, 1990. 240 с.
32. Захаров А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем: учеб. пособ. для металлургических специальностей вузов. 2-е изд. М.: Металлургиздат, 1978. 295 с.
33. Зильberman П.Ф. Контактное плавление ионных кристаллов: дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Томск, 1993. 278 с.
34. Исследования по теоретической и прикладной неорганической химии / Под ред. Н.М. Жаворонкова. М.: Наука, 1971. 358 с.
35. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. 408 с.
36. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. М.: МГУ, 1976. 232 с.
37. Козырева Н.А. и др. Матрицы фигур конверсии пятикомпонентных взаимных систем из 9 солей // Доклады РАН, 1992. Т. 325, № 3. С. 530-535.
38. Корнилов И.И. Металлиды и взаимодействие между ними. М.: Наука, 1964. 182 с.
39. Корнилов И.И., Матвеева Н.М., Пряхина Л.И., Полякова Р.С. Металлохимические свойства элементов периодической системы. М.: Наука, 1964. 352 с.
40. Космынин А.С., Трунин А.С. Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах: монография. Самара: СамГТУ, 2006. 183 с.
41. Краева А.Г. О комбинаторной геометрии многокомпонентных систем // Журн. геол. и геофиз. 1970. № 7. С. 121–123.
42. Краева А.Г., Давыдова Л.С., Первикова В.Н., Посыпайко В.И., Алексеева В.А. Метод разбиения (триангуляции) диаграмм состава многокомпонентных взаимных систем с комплексными соединениями с применением теории графов и ЭВМ // Докл. АН СССР. Сер. хим. 1972. Т. 202, № 4. С. 850–853.
43. Краева А.Г. Определение комплексов триангуляции n-мерных полиэдров // Прикладная многомерная геометрия: сб. трудов МАИ. М.: МАИ, 1969. Вып. 187. С. 76–82.
44. Краткая химическая энциклопедия: в 5 т. Т. 5 / Под ред. И.Л. Кнунянца. М.: Советская энциклопедия, 1967. 590 с.

45. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. Изд. 9-е перераб. СПб.: Иван Федоров, 2002. 240 с. ISBN 5819400712.
46. Кребс Г. Основы кристаллохимии неорганических соединений. Пер. с нем. М.: Мир, 1971. 304 с.
47. Луцык В.И. Анализ поверхности ликвидуса тройных систем. М.: Наука, 1987. 150 с.
48. Луцык В.И., Воробьева В.П., Сумкина О.Г. Моделирование фазовых диаграмм четверных систем. Новосибирск: Наука, 1992. 199 с.
49. Оре О. Графы и их применение. М.: Мир, 1965. 175 с.
50. Оре О. Теория графов. Изд. 2-е. Пер. с англ. М.: Наука, 1980. 336 с.
51. Петров Д.А. Двойные и тройные системы. М.: Металлургия, 1986. 256 с.
52. Петров Д.А. Четверные системы. Новый подход к построению и анализу. М.: Металлургия, 1991. 284 с.
53. Петрухин О.М. Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа. М.: Химия, 2001. 496 с.
54. Понтрягин Л.С. Основы комбинаторной топологии. Изд. 2-е. М.: Наука, 1976. 136 с.
55. Посыпайко В.И. Методы исследования многокомпонентных солевых систем. М.: Наука, 1978. 255 с.
56. Посыпайко В.И., Алексеева Е.А., Первикова В.Н., Краева А.Г., Давыдова Л.С. Правила триангуляции диаграмм состав–свойство многокомпонентных взаимных систем с комплексными соединениями // Журн. неорг. химии, 1973. Т. 18. Вып. 12. С. 3306–3313.
57. Посыпайко В.И., Васина Н.А. Матрицы фигур конверсии многокомпонентных солевых систем // Доклады АН СССР, 1980. Т. 251. № 3. С. 620–622.
58. Посыпайко В.И., Васина Н.А., Грызлова Е.С. Конверсионный метод исследования многокомпонентных взаимных солевых систем // Докл. АН СССР. 1975. Т. 23. № 5. С. 1191–1194.
59. Посыпайко В.И., Тарасевич С.А., Алексеева Е.А. и др. Прогнозирование химического взаимодействия в системах из многих компонентов. М.: Наука, 1984. 216 с.
60. Радищев В.П. Многокомпонентные системы. М.: ИОНХ АН СССР, 1964. 502 с. – Деп. в ВИНТИ АН СССР, № 15616-63.
61. Рапацевич Е.С. Словарь-справочник по научно-техническому творчеству. Минск: Этония, 1995. 384 с.

62. Савинцев П.А., Зильберман П.Ф., Савинцев С.П. Физика контактного плавления. Нальчик: КБГУ, 1987. С. 78.
63. Степин Б.Д. Применение Международной системы единиц физических величин в химии: практ. пособ. М.: Высш. шк., 1990. 96 с. ISBN 5-06-001567-X.
64. Сечной А.И., Гаркушин И.К. Фазовый комплекс многокомпонентных систем и химическое взаимодействие: учеб. пособ. Самара: СамГТУ, 1999. 116 с.
65. Сечной А.И., Гаркушин И.К., Трунин А.С. Описание химического взаимодействия в многокомпонентных взаимных системах на основе их дифференциации // Журн. неорганической химии. 1988. Т. 33, № 4. С. 1014–1018.
66. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей / Под ред. Н.К. Воскресенской, Н.Н. Евсеевой, С.И. Беруль, И.П. Верещатиной. М.: АН СССР, 1961. Т. 1. 845 с.
67. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей / Под ред. Н.К. Воскресенской, Н.Н. Евсеевой, С.И. Беруль, И.П. Верещатиной. М.: АН СССР, 1961. Т. 2. 585 с.
68. Тамм М.Е., Зломанов В.П. Фазовые равновесия. Фазовые диаграммы. М.: МГУ, 1999. 28 с.
69. Терминология физико-химического анализа. Ч. 1 / Под ред. А.М. Терпигорева. М.: АН СССР, 1951. 35 с.
70. Третьяков Ю.Д., Путляев В.И. Введение в химию твердофазных материалов. М.: Наука, 2006. 400 с. ISBN 5-211-06045-8.
71. Трунин А.С. Комплексная методология исследования многокомпонентных систем. Самара: Самар. гос. тех. ун-т, СамВен, 1997. 308 с.
72. Трунин А.С., Космынин А.С. Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах. Куйбышев, 1977. 68 с. Деп. в ВИНТИ 12.04.77, № 1372-77.
73. Трунин А.С., Петрова Д.Г. Визуально-политермический метод. Куйбышев, 1977. 93 с. – Деп. в ВИНТИ 20.02.78, № 584-78.
74. Уэндландт У. Термические методы анализа. Изд. 2-е. Пер. с англ. / Под ред. В.А. Степанова и В.А. Берштейна. М.: МИР, 1978. 528 с.
75. Физический энциклопедический словарь / Под ред. А.М. Прохорова. М.: Советская энциклопедия. 1983. 928 с.
76. Фишер М. Природа критического состояния. Пер. с англ. М.Ш. Гитермана. М.: Мир, 1968. 221 с.
77. Фотиев А.А., Слободин Б.В., Ходос М.Я. Ванадаты. Состав, синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1988. 272 с. ISBN 5-02-001410-9.
78. Химическая энциклопедия: в 5 т. Т. 1 / Под ред. И.Л. Кнунянца. М.: Советская энциклопедия, 1988. 623 с.

79. Химическая энциклопедия: в 5 т. Т. 2 / Под ред. И.Л. Кнунянца. М.: Советская энциклопедия, 1990. 671 с.
80. Химическая энциклопедия: в 5 т. Т. 3 / Под ред. И.Л. Кнунянца. М.: Советская энциклопедия, 1992. 639 с.
81. Химическая энциклопедия: в 5 т. Т. 4 / Под ред. И.Л. Кнунянца. М.: Советская энциклопедия, 1995. 639 с.
82. Химическая энциклопедия: в 5 т. Т. 5 / Под ред. И.Л. Кнунянца. М.: Советская энциклопедия, 1998. 623 с.
83. Химические источники тока: справочник / Под ред. Н.В. Коровина и А.М. Скундина. М.: МЭИ, 2003. 740 с.
84. Цивинский Д.Н. Словарь-справочник по системам единиц измерений: учеб. пособ. Самара: СамГТУ, 2006. 296 с.
85. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа: учеб. пособ. для вузов. Л.: Химия, 1984. 168 с.
86. Шаскольская М.П. Кристаллография: учеб. пособ. для вузов. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Высш. шк., 1984. 376 с.
87. Шестак Я. Теория термического анализа: физико-химические свойства твердых неорганических веществ. М.: Мир, 1987. 456 с.

Учебное издание

**Словарь-справочник
по физико-химическому анализу**

*ГАРКУШИН Иван Кириллович
ИСТОМОВА Мария Александровна*

Редактор *Т.Г. Трубина*
Компьютерная верстка *И.О. Миняева*
Выпускающий редактор *Е.В. Абрамова*

Подписано в печать 02.02.12.
Формат 60х84 1/16. Бумага офсетная.
Усл. п.л. 13,95. Уч.-изд. л. 13,92.
Тираж 50 экз. Рег. № . 241/11

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Самарский государственный технический университет»
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Главный корпус

Отпечатано в типографии
Самарского государственного технического университета
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, корпус № 8